{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1882 . 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.

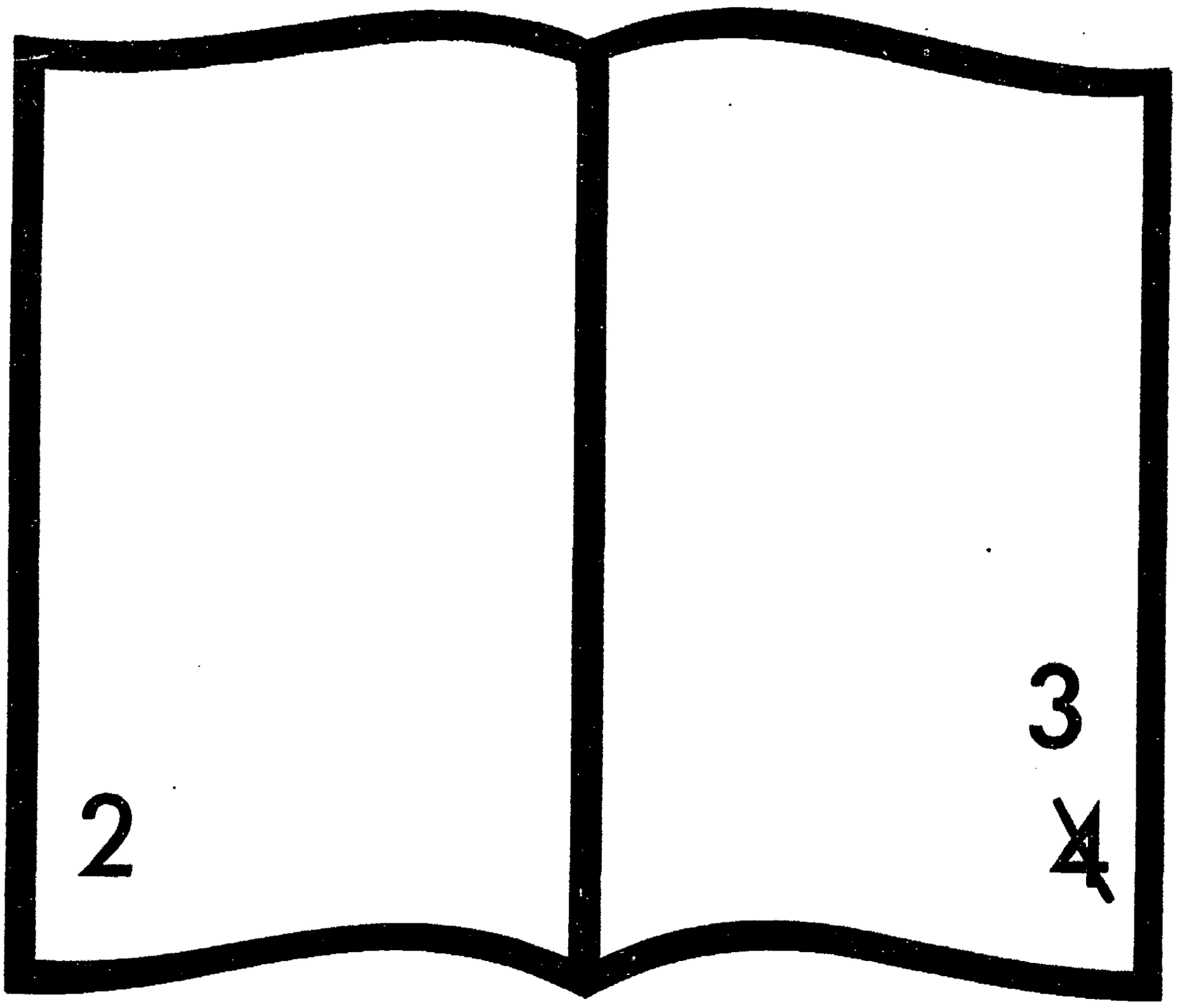
7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 1

1882

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France


2
3
4

CPm 9

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

FÜNFZEHNTER JAHRGANG.

JANUAR — JUNI.

BERLIN

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11

1882.

Chem. techn. u. elektrochem. Institut
der Grossh. Technischen Hochschule
Darmstadt
ANMELDE
Ausgeschieden
Hessische Landes- und
Hochschulbibliothek
Darmstadt

Sitzung vom 9. Januar 1882.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung des verflossenen Jahres wird genehmigt.

Hr. Tiemann theilt mit, dass die in der General-Versammlung vom 17. December 1881 gewählten Ehrenmitglieder, sowie die in der nämlichen Versammlung erwählten Mitglieder des Vorstandes für das Jahr 1882 sämmtlich die auf sie gefallenen Wahlen angenommen haben und verliest darauf das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 7. Januar 1882.

Hr. Liebermann bemerkt, dass ein sinnentstellender Fehler, welcher sich durch ein Versehen des Uebersetzers in eine Abhandlung von W. H. Perkin eingeschlichen habe (diese Berichte XIV, S. 2547 und 2548 ist Malonsäure statt Aepfelsäure abgedruckt), nur in dem gewöhnlichen Druckverzeichniss und nicht, wie dies die Publications-Commission beschlossen habe, an auffallenderer Stelle berichtigt worden sei. Hr. Tiemann constatirt in Abwesenheit des Redacteurs der Berichte, dass diese Unterlassung ausschliesslich auf ein Missverständniss von Seiten des Druckers zurückzuführen sei. Der Vorsitzende weist darauf hin, dass die Unterlassung einer Signalisirung des allerdings etwas grünen Uebersetzungsfehlers an hervorragender Stelle wohl nicht allzu schwer ins Gewicht falle, da er sich dem nur einigermaassen Kundigen alsbald zu erkennen gebe. Ueberdies habe auch Hr. B. Anschütz in dem vorliegenden Hefte der Berichte XIV, S. 2797 bereits in einer besonderen Note auf denselben aufmerksam gemacht. Er wolle schliesslich der Publications-Commission anheim geben, ob es sich nicht empfehle, eine radicale Remedur durch Druck eines Cartons eintreten zu lassen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Alfred Springer, Cincinnati, Ohio;
Alois Janni,
Alfred Pierson,
Franz Gerstner,
Max Fischer,
Edmund Knecht,
} Zürich;

Dr. P. Altmann, Hanau;
Gerhard Kruss, München;
Gerhard Elsinghorst, Ernst Wirth, Jakob Maehly, } München;
M. Schwarzer, Berlin;
Bernhard E. Smith, London.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Prof. Gianetti Carlo, R. Università di Siena, Prof. Balbiano Luigi, R. Università di Messina, Prof. Alessi Alessio, R. Istituto tecnico di Messina, Prof. Bizarri Decio, R. Istituto tecnico di Bari, } (durch G. L. Ciamician und Lorenzo Valente);

Waclaw v. Sobieranski, Heidelberg, Plöckstr. 61, (durch A. Bernthsen und F. Tiemann);

Constantin Warth, Zähringerstr. 19, Karlsruhe, Max Böhm, Zähringerstr. 76, Karlsruhe, } (durch K. Birnbaum und W. Kelbe);

Dr. E. Meisel, Adjunct an d. k. k. landwirthsch. Versuchs-Station, Wien (durch R. Benedikt und Ph. Weselsky);

Gustav Walz, Aschaffenburg (durch M. Conrad und M. Guthzeit);

Dr. Mario Zecchini, Assist., Turin, Via Ospedale 32 (durch A. Cossa und A. W. Hofmann);

Dr. Hans Walder, Dr. Johann Wójcik, Rudolf Zinggeler, Carl Schramm, } Univ.-Laborat. Zürich (durch V. Merz und A. Weber);

Dr. Adolph Basler, München, Mittererstr. 10, Ernst Kubin, München, Arcisstr. 1 } (durch W. Koenigs und E. Fischer);

Thomas H. Dodd, Chemical Department Royal Arsenal, Woolwich, London (durch A. Michaelis und W. Lacoste);

Block, Justus, Apotheker, Hannover, Calenbergerstr. 27 (durch P. Jannasch und Carl Stünkel);

Wörlen, Heinrich, Chem. der Bad. Anilin- und Sodafabrik, Stuttgart (durch Th. Haas u. G. Siegle);

Dr. Roemer, Assist. am Kgl. landw. Institut, Halle a./S. (durch G. Baumert und E. Schmidt);
Bingler, Anton Zuckerfabrik Napagedl, Mähren, (durch J. F. Holtz und K. Bötsch);
Frentzel, Johannes, csnd. phil., Berlin, Anhaltstr. 6 (durch A. Parrisius und W. H. Max Müller);
Director H. Fintzelberg, Berlin N., Fennstr. 49
Dr. Geo Archbold, Oswego N. Y.
} (durch J. F. Holtz und F. Tiemann);
Emanuel Fröhlich, Berlin N., Auguststr. 1 (durch O. Döbner und F. Mylius);
Hartmann, Dr. Fritz, Hannover (durch C. Liebermann und F. Tiemann);
Rischowski, Felix, stud. phil., Berlin, Schönhauserstr. 16 (durch H. Roemer und F. Tiemann);
Dr. Friedheim, Anorg. Lab. der Techn. Hochschule, Berlin, Klosterstrasse (durch J. Philipp und E. Bamberger).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

81. Journal and proceedings of the Royal Society of New South Wales, 1880. Vol. XIV; Sydney 1881.
92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Redig. von M. Nevole. Jahrg. II, 2. (Herausgeber.)
85. Naturen, Jahrg. V, No. 12. (Herausgeber.)
366. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. Lfrg. 6 und 7. Leipzig 1881. (Verf.)
386. Fischer, Ferd. Die menschlichen Abfallstoffe, ihre practische Beseitigung und landwirthschaftliche Verwerthung. Braunschweig 1881. (Verf.)
382. Husemann, Aug. und Theodor und A. Hilger. Die Pflanzenstoffe. 2. Aufl. 2. Lfrg. Berlin 1882. (Verleger.)
20. Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie. II. Bd., 2. Abthlg., bearb. von S. M. Jörgensen. Lfrg. 7 und 8. Heidelberg 1881. (Verf.)
1237. Nagai, Nagajosi. Beitrag zur Kenntniss des Eugenols. Inaug.-Diss. Berlin (1881.) (Verf.)
1238. Kanonnikoff, J. J. Materialien zur Frage nach dem Einfluss der Structur auf das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen. Kasan 1880. (Russisch.) (Verf.)
1239. Přibram, Rich. und Al. Handl. Ueber specifische Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution. III. Abthlg. Sep.-Abdr. (Verf.)

1240. Ruhemann, Siegfried. Beiträge zur Kenntniss der Di- und Triamine der aromatischen Reihe. Inaug.-Diss. Berlin 1881. (Verf.)

1241. Losanitsch, S. M. Analyse der serbischen fossilen Kohlen. Sep.-Abdr. Belgrad 1881. (Serbisch.) (Verf.)

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

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 7. Januar 1882.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, E. Baumann, O. Doebner, S. Gabriel, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Krämer, H. Landolt, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1. Zum Redacteur der Berichte wird Hr. H. Wichelhaus wiedergewählt.

2. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die HHrn. H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner. F. Tiemann und H. Wichelhaus gewählt. Die Publications-Commission erhält von Neuem den Auftrag, sich eine Geschäftsordnung zu geben und diese baldmöglichst dem Vorstande zu unterbreiten.

3. Zur Erledigung einer von dem Hrn. H. Armstrong erhobenen Beschwerde über die Publications-Commission des Jahres 1882, wird Hr. A. W. Hofmann der diesjährigen Publications-Commission *ad hoc* aggregirt und diese beauftragt, die Beschwerde des Hrn. Armstrong zu prüfen und dem Vorstande Bericht darüber zu erstatten.

4. Für den Gehülfen der Redaction werden 2250 M., für den Gehülfen des Schatzmeisters 600 M. und für den Gehülfen des Secretariats 300 M. bewilligt.

5. Es wird beschlossen, die Berichte in Zukunft auf besserem Papier zu drucken und auch für die Umschläge der Berichte ein besseres Material als bisher zu benutzen. Das Secretariat wird beauftragt, die Ansicht des Hrn. C. Hofmann, Redacteurs der Papier-Zeitung, in dieser Angelegenheit einzuholen und danach das weiter Erforderliche zu veranlassen.

6. Es wird beschlossen, die Inhaltsverzeichnisse der einzelnen Hefte der Berichte auf einem besonderen, farbigen Blatte abzudrucken.

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

Mittheilungen.

1. F. Flawitzky: Ueber die Verhältnisse der Rotationsgrösse der Polarisationsebene.

(Eingegangen am 27. December 1881; verl. in der Sitzung v. Hrn. Baumann.)

Nach dem 1. Gesetz von Krecke [1]) werden die Verhältnisse der Drehungsvermögen derartig ausgedrückt:

Wenn ein optisch aktiver Körper mit einem optisch inaktiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien modificirt wird, so bleibt das molekulare Drehungsvermögen entweder unverändert, oder es wird derartig modificirt, dass das molekulare Drehungsvermögen des neuen Körpers ein einfaches Multiplum von dem der Muttersubstanz ist. Dies Gesetz betrifft zwei Fälle: 1) die Unveränderlichkeit und 2) das Multiplum der Veränderung des molekularen Drehungsvermögens. Der 2. Fall kann durch das Verhältniss ausgedrückt werden:

$$\frac{[\alpha]_D M}{[\alpha]'_D M'} = \frac{n}{m},$$

wo $[\alpha]_D$ und $[\alpha]'_D$ die specifischen Drehungsvermögen zweier Substanzen mit den molekularen Gewichten M und M' sind, n und m einfache ganze Zahlen bezeichnen. Es ist klar, dass dies Verhältniss auch den ersten Fall enthält, da die Gleichheit der molekularen Drehungsvermögen der Bedingung entspricht

$$n = m$$

d. h. wenn

$$\frac{[\alpha]_D M}{[\alpha]'_D M'} = 1$$

woraus die Gleichheit der molekularen Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D M = [\alpha]'_D M'$$

oder die umgekehrte Proportionalität der specifischen Drehungsvermögen der molekularen Gewichte

$$\frac{[\alpha]_D}{[\alpha]'_D} = \frac{M'}{M}$$

erhalten wird. Dieser Fall entspricht der Idee von Biot [2]), welche er bezüglich der Drehungsgrösse des linksdrehenden Terpens und seines Monochlorhydrats aussagte.

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie 1872, Bd. 5, S. 6.

[2]) Mémoires de l'Institut de France 1817, t. 2, p. 114. — Leçons de Chimie 1864 et 1865, p. 249.

Die Gleichheit der molekularen Drehungsvermögen kommt selten vor, denn in den meisten Fällen werden mehr complicirte Verhältnisse beobachtet. Sie werden noch dadurch complicirter, dass ein und dasselbe optisch drehende Radikal in Verbindungen eintreten kann, welche entgegengesetzte Drehung besitzen können. Das sehen wir beim aktiven Gährungsamylalkohol, welcher das linke Drehungsvermögen besitzt und seine Derivate das rechte; ebenso verhalten sich die Drehungen der Camphene und ihre Chlorhydrate. Dadurch können die Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen sowohl positiv, wie auch negativ sein: die ersten im Falle gleichartiger, die zweiten — entgegengesetzter Richtung.

Die Multipla in den molekularen Drehungsvermögen mit genügender Annäherung werden in vielen Fällen bewährt und stellen alle Bequemlichkeiten des physikalisch-chemischen Gesetzes vor, da sie eine einfache Beziehung ausdrücken. Die Bedeutung dieses Gesetzes für die Lehre von der optischen Isomerie ist klar. Destoweniger findet dieses Gesetz in letzter Zeit kategorische Widerrufe gegen seine Richtigkeit und man kann die Wichtigkeit dieser Widerrufe gegen das Gesetz von Krecke nicht ignoriren.

Wie bekannt ist, führen unter Einfluss der Concentration und Lösungsmitteln die Bestimmungen der specifischen Drehungsvermögen der Substanzen zu verschiedenen Grössen. Die Versuche von Hrn. Landolt[1]) zeigen, dass die specifischen Drehungsvermögen bei der Berechnung unter Voraussetzung der Abwesenheit des Lösungsmittels die constanten Werthe vorstellen, welche von der Concentration und der Natur der Lösungsmittel unabhängig sind und dadurch als wirkliche specifische Drehungen angesehen werden müssen. Aber derartige Grössen sind für sehr wenige Substanzen bekannt, und die gefundenen Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen werden auf Grund der Werthe, welche bei den zufälligen Concentrationen erhalten, berechnet.

Meiner Meinung nach kann der Widerruf gegen das Krecke'sche Gesetz noch wichtiger sein auf Grund der Vorstellung, dass viele aktive Substanzen für uns in optisch homogenem Zustande noch unbekannt sind, wie es die Versuche über Terpene und deren Derivate zeigen. Es giebt gewöhnlich aktive und inaktive Isomere, deren vollständige Trennung bei jetzigen Mitteln noch oft unmöglich ist, in Folge der nahen Eigenschaften oder der Identität der meisten Eigenschaften der optischen Isomere. In Folge dessen stellen die Untersuchungen der optischen Isomeren in jetziger Zeit eine der schwersten Aufgaben der Organischen Chemie vor. Wenn der grösste Theil der

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1877, B. 189, S. 328. — Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen von Dr. H. Landolt, S. 76.

Angaben über die specifischen Drehungsvermögen nicht den optisch homogenen Substanzen entspricht, so würde es als vollständig unmöglich scheinen, auch die Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen zu suchen. Obgleich diese Folgerung ganz natürlich ist, ist doch die Feststellung dieser Verhältnisse in sehr vielen Fällen möglich. Die Betrachtung der Fälle der optischen Ungleichartigkeit, wenn die letztere keinen Einfluss auf die Verhältnisse der Drehungsgrösse der Polarisationsebene ausübt, stellt den Zweck dieser Schrift dar.

Die specifischen Drehungsvermögen der Flüssigkeiten, für den Strahl D, werden nach folgender Formel bestimmt:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha_D}{l \cdot d} \qquad \text{I}$$

wo α_D der beobachtete Winkel, l die in Decimetern ausgedrückte Länge der Schichte der Flüssigkeit und d die Dichtigkeit ist. Nach dieser Formel findet man gewöhnlich die specifischen Drehungsvermögen der optisch nicht homogenen flüssigen Gemische der Isomere, wenn diese Grösse für die Isomere in optisch homogenem Zustande unbekannt ist. Da das specifische Drehungsvermögen des flüssigen Gemisches der optischen Isomere sich nach der Formel für die Lösungen finden muss:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha_D}{l \cdot d \cdot c} \qquad \text{II}$$

wo c die Concentration ist, d. h. die Menge aktiver Substanz in der Gewichtseinheit der Lösung, also einen regelmässigen Bruch vorstellt, so sind die nach der Formel I bestimmten Grössen nur ein Theil des specifischen Drehungsvermögens. Wenn die Dichtigkeiten optischer Isomere nicht völlig gleich sind, so sind sie wenigstens sehr nahe, desshalb kann die Dichtigkeit der Gemische der Isomere als gleich der Dichtigkeit der aktiven Substanz angenommen werden. In Folge dessen ist das nach der Formel I gefundene specifische Drehungsvermögen der optisch nicht homogenen flüssigen Isomere der Concentration proportional:

$$\frac{\alpha_D}{l \cdot d} = c[\alpha]_D$$

Das Produkt dieser Grösse mit dem Molekulargewicht wird also auch ein Theil des molekularen Drehungsvermögens und ist der Concentration proportional:

$$\frac{\alpha_D}{l \cdot d} M = c[\alpha]_D M.$$

Aus dem Verhältniss der auf diese Weise gefundenen Grössen für die Substanzen mit den Molekulargewichten M und M'

$$\frac{\frac{\alpha_D}{l \cdot d} M}{\frac{\alpha'_D}{l' d'} M'} = \frac{c[\alpha]_D M}{c'[\alpha]'_D M'} \qquad \text{III}$$

kann bei Bedingung der Gleichheit der Concentration, d. h. beim gleichen Gehalt an aktiver Substanz in beiden vergleichenden Mischungen der Isomere, das Verhältniss der wahren molekularen Drehungsvermögen ermittelt werden.

Gehen wir zur Betrachtung der Fälle über, welche diesen Bedingungen entsprechen.

I. Theorem. Im Falle der Mischung zweier Isomere, optisch aktiver und optisch inaktiver, wird die Concentration durch das Verhältniss ausgedrückt:

$$c = \frac{p}{p+q}$$

wo p das Gewicht aktiver Substanz und q das der inaktiven bezeichnet. Dies Verhältniss kann auch auf andere Weise dargestellt werden. Wenn das Molekulargewicht der Isomere M, die Zahl der aktiven Molekeln $-x$ und die der inaktiven $-y$ ist, so wird

$$p = Mx;\ q = My$$

also

$$c = \frac{Mx}{Mx+My} = \frac{x}{x+y}$$

In diesem Falle ist die Concentration der Zahl der aktiven Molekeln proportional und von dem Molekulargewicht unabhängig. Aus diesem Grunde, wenn bei vollständiger chemischer Umwandlung der Mischung der Isomere mit dem Molekulargewicht M eine neue Mischung mit dem Molekulargewicht M' erhalten wird und dabei aktive und inaktive Moleküle neue Moleküle mit correspondirenden, optischen Eigenschaften geben, so wird die Concentration in der neuen Mischung der optischen Isomere dieselbe sein, weil:

$$c' = \frac{M'x}{M'x+M'y} = \frac{x}{x+y}$$

In diesem Falle haben wir die folgende Gleichheit

$$c = c'$$

und der nach der Formel III gefundene Werth giebt das wahre Verhältniss der molekularen Drehungsvermögen, wobei die Concentration nicht in Rechnung kommt.

II. Theorem. Im Falle der Mischungen der optisch symmetrischen Isomere, d. h. solcher, die gleiche aber entgegengesetzte Drehung haben, wird das Rotationsvermögen durch den Ueberschuss eines Isomeres bedingt, weil die gleichen Mengen der beiden Isomeren eine optisch inaktive Mischung geben. Wenn die Zahl der Molekeln eines Isomeres x, des anderen z und wenn x grösser als z ist, so wird die Rotation der Polarisationsebene durch die Differenz $x - z$

bedingt. Bezeichnen wir das Molekulargewicht beider Isomere durch M, so wird die Concentration auf folgende Weise ausgedrückt:

$$c = \frac{M(x-z)}{Mx+Mz} = \frac{x-z}{x+z}$$

Dies Verhältniss wird dasselbe, wenn bei voller chemischer Umwandlung die Mengen der rechts- und linksdrehenden Molekeln unverändert bleiben, und man erhält optisch symmetrische Molekeln mit dem Gewicht M', obgleich dabei eine Veränderung des Zeichens der Drehung entsteht. In der That wird die Concentration in diesem Falle durch die Formel ausgedrückt:

$$c' = \frac{M'(x-z)}{M'x-M'z} = \frac{x-z}{x+z}$$

Also wird das Verhältniss der molekularen Drehungsvermögen (Formel III) von der Concentration nicht bedingt.

III. Theorem. Schliesslich ist der Fall der Gemische von drei Isomeren möglich: zweier oben erwähnten und des dritten inaktiven, die Zahl der Molekeln desselben soll y sein. In diesem Falle wird die Concentration durch die Formel ausgedrückt:

$$c = \frac{M(x-z)}{Mx+Mz+My} = \frac{x-z}{x+z+y}$$

Es ist klar, dass auch in diesem Falle die Concentration unverändert bleibt, wenn die Moleküle mit dem Gewicht M neue Moleküle mit dem Gewicht M' geben und die Zahl der inaktiven Molekeln und der mit entgegengesetzter Drehung unveränderlich bleibt. Unter diesen Umständen wird die Concentration nicht von dem Molekulargewicht abhängen und sie wird auch in die Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen (Formel III) nicht eingehen.

Auf Grund der angegebenen Theoreme folgt, dass die Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen bestimmt werden können, ohne dass man die wahren Werthe der specifischen Drehungsvermögen optisch homogener Substanzen kennt: nämlich dann, wenn bei voller, gleichartiger, chemischer Umwandlung des Gemisches der Isomere jedes Molekül ein neues mit correspondirenden optischen Eigenschaften ist. Dabei ist es gleichgültig, ob die inaktive Beimischung optisch inaktiver Isomere oder eine Mischung gleicher Theile optisch symmetrischer Isomere darbietet. Bei bezeichneten Bedingungen muss für alle möglichen Gemische ein und dasselbe Verhältniss erhalten werden, welches dem Verhältniss der molekularen Drehungsvermögen gleich ist. Deshalb, ungeachtet wir oft die Substanzen in optisch homogenem Zustande nicht kennen, ist die Auffindung der Multipla in den optischen Drehungsvermögen möglich, wenn sie existiren.

Für ein noch wichtigeres Resultat der bewiesenen Theoreme rechne ich die Möglichkeit, die Reaktionen zu entscheiden, bei welchen die optische Drehung unverändert bleibt. In der That, wenn man die Beständigkeit der Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen unabhängig von der Concentration erhält, so heisst es, dass Bedingungen der vollständigen Umwandlung der aktiven und inaktiven Moleküle in die correspondirenden existiren. Die bewiesene Beständigkeit der Verhältnisse der Drehungsgrösse hat folglich Bedeutung nicht nur für die Bestimmung der Verhältnisse, sondern auch für die Charakteristik der Reaktionen, im Sinne der Reinheit in Beziehung der optischen Aktivität.

Zur Controlle dieser Folgerungen kann als einfachstes Beispiel der optisch aktive Gährungsamylalkohol und sein Jodür dienen. Dieser Fall ist um so mehr interessant, da wir hier mit den Rotationsgrössen zu thun haben, welche unmittelbar für die Flüssigkeiten erhalten werden und nicht mit Grössen, welche in den Lösungen bestimmt werden.

Wie bekannt stellt der Gährungsamylalkohol ein Gemisch zweier isomeren, primären Alkohole: des inaktiven — Isobutylcarbinols und des optisch aktiven — nächsten Homologen nach der Struktur des Methyläthylcarbinols dar. Die Trennung dieser Alkohole gelingt nicht durch das Fraktioniren in Folge ihrer nahen Siedepunkte, darum wendet man sich gewöhnlich zu chemischen Umwandlungen dieser Alkohole. Das beste Resultat giebt die von Hrn. Lebel[1]) vorgeschlagene Methode der unvollständigen Sättigung mit Salzsäure, da er einen Amylakohol mit dem grössten Drehungsvermögen erhielt, nämlich bei 100 mm 4.63° nach links. Man kann aber auch diesen Alkohol nicht als ein vollständig homogenes Isomer ansehen, so lange die Unmöglichkeit des Erhaltens eines Alkohols mit noch grösserer Drehung nicht bewiesen wird. Deshalb können wir, ohne willkürliche Voraussetzung, das specifische Drehungsvermögen des aktiven Amylalkohols und seiner Derivate nicht als bekannt ansehen. Ungeachtet dessen ist es möglich die Existenz der Multipla der molekularen Drehungsvermögen für aktiven Amylalkohol und sein Jodür zu beweisen, wie ich es gleich auf Grund der Angaben, die von mir und Hrn. Lebel erhalten sind, beweisen werde.

Der Gährungsamylalkohol von Schuchardt gab nach zwei Destillationen mit dem Deflegmator den Haupttheil mit dem Siedepunkt 131 bis 132° und mit der Drehung[2]) bei 300 mm 3.7° nach links bei 23°.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. 1876, t. 26, p. 545.

[2]) Meine Bestimmungen der Drehungen habe ich mit dem Polaristrometer von Wild, welcher dem Laboratorium von Hrn. Prof. A. Saizew gehört, ausgeführt. Zur Beleuchtung diente die Natriumflamme, wozu in die Flamme des Bunsen'schen Brenners schwefelsaures Natron eingeführt wurde.

Bei der Bestimmung der Dichte fand ich

2.4880 g Amylalkohol bei 0° und
2.4365 » » » 23°

füllten 3.0134 ccm.

Wobei die Dichtigkeit bei 0° —0.8256
» 23° —0.8085.

Der Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 23° ist 0.00092.

Bezeichnen wir die Concentration, d. h. den Gehalt des optisch aktiven Isomer im beschriebenen Alkohol mit c, so erhalten wir das ihr proportionale, molekulare Drehungsvermögen

$$c\,[C_5\,H_{12}\,O]_D = c\,[\alpha]_D\,M = \frac{-3.7^0 \,.\, 100 \,.\, 88}{300 \,.\, 0.8085} = -134^0.$$

Dieser Amylalkohol wurde durch Sättigung mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure beim Erwärmen im Wasserbade in Jodür verwandelt. Das ausgewaschene, entfärbte und ausgetrocknete Jodür wog circa 95 pCt. der theoretischen Ausbeute, so dass man, die unumgänglichen Verluste in Betracht nehmend, die Umwandlung des Amylalkohols in Jodür als eine vollständige ansehen kann. Das erhaltene Jodür siedete bei 145 — 146° bei 749.9 mm und vermittelst Quecksilber entfärbt zeigte es die Drehung bei 300 mm und bei 23° — 6.06° nach rechts.

Bei der Bestimmung der Dichtigkeit fand man:

1.5635 g Amyljodür bei 0° und
1.5301 » » » 23°
füllten 1.0144 ccm.

Wobei die Dichtigkeit bei 0° — 1.5413
» 23° — 1.5084

Der Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 23° ist 0.00095.

Die Concentration des Jodürs durch c' bezeichnend, erhalten wir das ihr proportionale molekulare Drehungsvermögen

$$c'\,[C_5\,H_{11}\,J]_D = c'\,[\alpha]'_D\,M' = \frac{+6.06 \,.\, 100 \,.\, 198}{300 \,.\, 1.5084} = +265^0.$$

Das Verhältniss der auf diese Weise gefundenen unvollständigen molekularen Drehungsvermögen des Jodürs und Alkohols wird also:

$$\frac{c'\,[C_5\,H_{11}\,J]_D}{c\,[C_5\,H_{12}\,O]_D} = \frac{+265^0}{-134^0} = -1.98.$$

Im zweiten Falle gab der Alkohol mit der Drehung 3.45° nach links bei 300 mm und bei 24° das Jodür mit der Drehung 5.43° nach rechts bei derselben Länge und Temperatur. Bei Bezeichnung der Concentration des Alkohols durch c_1 und des Jodürs durch c'_1 erhalten wir:

$$c_1 [C_5 H_{12} O]_D = c_1 [\alpha]_D M = \frac{-3.45^0 . 100 . 88}{300 . 0.8078} = -125^0$$

$$c'_1 [C_5 H_{11} J]_D = c'_1 [\alpha]'_D M' = \frac{+5.43^0 . 100 . 198}{300 . 1.5070} = +238^0$$

$$\frac{c'_1 [C_5 H_{11} J]_D}{c_1 [C_5 H_{12} O]_D} = \frac{+238^0}{-125^0} = -1.90.$$

Im dritten Falle gab der Alkohol mit der Drehung 2.51° nach links bei 300 mm und bei 23° ein Jodür mit der Drehung 3.88° nach rechts bei derselben Länge und Temperatur. Bei Bezeichnung der Concentration des Alkohols durch c_2 und des Jodürs durch c'_2 erhalten wir:

$$c_2 [C_5 H_{12} O]_D = c_2 [\alpha]_D M = \frac{-2.51 . 100 . 88}{300 . 0.8085} = -91^0$$

$$c'_2 [C_5 H_{11} J]_D = c'_2 [\alpha]'_D M' = \frac{+3.88^0 . 100 . 198}{300 . 1.5084} = +170^0$$

$$\frac{c'_2 [C_5 H_{11} J]_D}{c_2 [C_5 H_{12} O]_D} = \frac{+170^0}{-91^0} = -1.87.$$

Schliesslich kann das Verhältniss der molekularen Drehungsvermögen des Amylalkohols und seines Jodürs aus den Angaben von Hrn. Lebel ermittelt werden. Sein Amylalkohol mit der Drehung bei 100 mm 4.63° nach links gab ein Jodür mit dem Siedepunkt 144 — 145°, mit der Dichtigkeit 1.54 bei 15° und der Drehung 8.33° nach rechts bei 100 mm. Wenn die Bestimmungen der Drehungen bei circa 15° ausgeführt sind und nehmen wir an, dass die Dichtigkeit für den Alkohol gleich der von mir gefundenen ist, d. h. 0.8144 bei 15°, so werden die molekularen Drehungsvermögen, welche proportional der Concentration des Alkohols $-c_3$ und der des Jodürs $-c'_3$ sind, auf folgende Weise gefunden:

$$c_3 [C_5 H_{12} O]_D = c_3 [\alpha]_D M = \frac{-4.63^0 . 100 . 88}{100 . 0.8144} = -500^0$$

$$c'_3 [C_5 H_{11} J]_D = c'_3 [\alpha]'_D M' = \frac{+8.33^0 . 100 . 198}{100 . 1.54} = +1071^0$$

Das Verhältniss dieser Grössen ist:

$$\frac{c_3 [C_5 H_{11} J]_D}{c'_3 [C_5 H_{12} O]_D} = \frac{+1071^0}{-500^0} = -2.14.$$

Die vier Bestimmungen der Verhältnisse der unvollständigen molekularen Drehungsvermögen des Jodürs und Amylalkohols mit der verschiedensten optischen Aktivität gaben die Werthe, welche —2 nahe sind, sodass das molekulare Drehungsvermögen des Jodürs zwei Mal so gross ist, als das des Alkohols und entgegengesetzte Richtung hat, was die negative Grösse dieser Verhältnisse andeutet. Die Be-

ständigkeit dieser Verhältnisse zeigt, dass sie nicht von der Concentration abhängig ist und deshalb:

$$c = c'; \quad c_1 = c'_1; \quad c_2 = c'_2; \quad c_3 = c'_3.$$

Aus diesen Gleichungen folgt, dass der Gehalt der aktiven und inaktiven Molekeln im Gährungsamylalkohol und der aus diesem Alkohol erhaltenen Jodüre derselbe ist. In optischer Beziehung muss also diese Reaktion rein sein.

Den Fall, welcher dem obenerwähnten ähnlich ist, stellen die Terpene und ihre Monochlorhydrate vor.

Die Angaben von Biot und von Soubeiran und Capitaine führen zur Gleichheit der molekularen Drehungsvermögen des linken Terpen und seines Monochlorhydrat. Diess Verhältniss bekommt man für die optisch nicht homogenen Substanzen, da die Drehung der von diesen Forschern erhaltenen Terpene bedeutend kleiner ist, als die von mir gefundene $[\alpha]_D = -43.36^0$, welche noch nicht als Maximum angesehen werden kann.

Aus den Angaben von Biot[1]) wird berechnet, dass das linke Terpen mit dem specifischen Drehungsvermögen für den rothen Strahl $[\alpha]_r = -28.76^0$ gab, das Monochlorhydrat mit dem specifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_r = -22.81^0$. Woraus man das Verhältniss der molekularen Drehungsvermögen erhält:

$$\frac{[C_{10}H_{16}]_r}{[C_{10}H_{16}HCl]_r} = \frac{-28.76^0 \cdot 136}{-22.81^0 \cdot 172.5} = \frac{-3911^0}{-3935} = 0.99.$$

Soubeiran und Capitaine[2]) erhielten aus dem Terpen mit dem specifischen Drehungsvermögen für die Uebergangsfarbe $[\alpha]_j$

---

[1]) Memoires de l'Institut de France 1817, t. 2, p. 114.
Für das Terpentinöl fand Biot:

Die Dichtigkeit bei 18.5° . . . . . d = 0.8722
Die Länge der Röhre . . . . . l = 151.5mm
Die Drehung für den rothen Strahl . . $\alpha_r = -38^0$,

woraus

$$[\alpha]_r = \frac{\alpha_r \cdot 100}{l \cdot d} = \frac{38^0 \cdot 100}{151.5 \cdot 0.8722} = -28.76^0.$$

Bei der Bestimmung der Drehung des künstlichen Camphers erhielt Biot:

Das Gewicht des künstlichen Camphers . . p = 175.3 g
" " der alkoholischen Lösung . . 1911.2 g
Die Dichtigkeit der Lösung bei 18.5° . . . d = 0.8455
Die Länge der Röhre . . . . . l = 1357 mm
Die Drehung für den rothen Strahl. . . . $\alpha_D = -24^0$,

woraus

$$[\alpha]_r = \frac{\alpha_r \cdot v \cdot 100}{l \cdot p} = \frac{-24^0 \left(\frac{1911.2}{0.8455}\right) 100}{1357 \cdot 175.3} = -22.81.$$

[2]) Ann. Chem. Pharm. 1840, Bd. 34, S. 327.

$= -43.38^0$ das Monochlorhydrat mit $[\alpha]_j = -34.07^0$. Aus diesen Grössen wird berechnet:

$$\frac{[C_{10}H_{16}]_j}{[C_{10}H_{16}HCl]_j} = \frac{-43.38^0 \cdot 136}{-34.07^0 \cdot 172.5} = \frac{-5900^0}{-5877^0} = 1.00.$$

Aus den von mir gefundenen Grössen des specifischen Drehungsvermögen des linken Terpens $[\alpha]_D = -43.36^0$ und seines Monochlorhydrats mit $[\alpha]_D = -30.06^0$ werden wir das Verhältniss der specifischen Drehungsvermögen erhalten:

$$\frac{[C_{10}H_{16}]_D}{[C_{10}H_{16}HCl]_D} = \frac{-43.36^0 \cdot 136}{-30.06^0 \cdot 172.5} = \frac{-5897^0}{-5185^0} = 1.14.$$

Ein gleiches Verhältniss erhielt ich für das Terpen mit dem specifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -40.7^0$ und für sein Monochlorhydrat mit $[\alpha]_D = -27.86^0$:

$$\frac{[C_{10}H_{16}]_D}{[C_{10}H_{16}HCl]_D} = \frac{-40.7^0 \cdot 136}{-27.86^0 \cdot 172.5} = \frac{-5535^0}{-4806^0} = 1.15.$$

Für das optisch homogene rechte Terpen muss die Rotation nicht geringer sein, als die des linken; es muss jetzt als unzweifelhaft betrachtet werden, da ich schon aus dem Terpentin von Pinus silvestris ein Terpen mit dem specifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +37.8^0$ erhalten habe. Doch die Gleichheit der molekularen Drehungsvermögen des rechten Terpens und seines Monochlorhydrats existirt auch für das von mir[1]) erhaltene Terpen mit $[\alpha]_D = +32.45^0$ und sein Monochlorhydrat mit $[\alpha]_D = +24.58^0$:

$$\frac{[C_{10}H_{16}]_D}{[C_{10}H_{16}HCl]_D} = \frac{+32.45^0 \cdot 136}{+24.52^0 \cdot 172.5} = \frac{+4413^0}{+4230^0} = 1.04.$$

Das Verhältniss, welches 1 nahe ist, geben die von Hr. Atterberg[2]) gefundenen Grössen für das Terpen mit $[\alpha]_D = +36.3^0$ und Monochlorhydrat mit $[\alpha]_D = +29.8^0$:

$$\frac{[C_{10}H_{16}]_D}{[C_{10}H_{16}HCl]_D} = \frac{+36.3 \cdot 136}{+29.8^0 \cdot 172.5} = \frac{+4937^0}{+5140^0} = 0.96.$$

Die bei verschiedener Gleichartigkeit erhaltenen Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen der Terpene und ihrer Monochlorhydrate sind 1 nahe. Diese Beständigkeit zeigt, dass die Umwandlung der Terpene in Monochlorhydrate ohne Veränderung der Concentration entsteht, d. h. des Gehaltes der optisch aktiven Molekeln. Da diese Umwandlung mit der Bildung fester Substanzen verbunden ist, deren specifisches Drehungsvermögen in Lösungen bestimmt wird, so folgt, dass die dabei erhaltenen Grössen proportional der Concentration oder dem Gehalt der optisch aktiven Isomere sind. Deshalb müssen die von mir bewiesenen Theoreme für die optisch

[1]) Diese Berichte XI, 1846.
[2]) Diese Berichte X, 1202.

nicht homogenen Gemische der festen Isomere ebenso, wie für die flüssigen Gemische, richtig sein.

Als Endresultat der hier dargelegten theoretischen Betrachtungen und thatsächlichen Angaben folgt, dass bei bestimmten Bedingungen die Verhältnisse der molekularen Drehungsvermögen für die genetisch verwandten Substanzen von der Concentration unabhängig sind. Solche Unabhängigkeit kann auf Unveränderlichkeit der optischen Aktivität bei chemischen Umwandlungen hindeuten. In Fällen, wo man Beweise solcher Unveränderlichkeit hat, werden einfache Verhältnisse oder Multipla der molekularen Drehungsvermögen bemerkt. Zur Bestimmung dieser Verhältnisse ist es also vor Allem unumgänglich nöthig die Reinheit der Reaktion in optischer Beziehung zu wissen, da davon am meisten diese Verhältnisse abhängen. Dies bestimmt die nächste Aufgabe bei der Untersuchung der optischen Aktivität der Substanzen. Da diese Eigenschaft in gesetzmässiger Beziehung mit chemischen Umwandlungen und molekularem Gewicht steht, so kann sie neue Mittel zur Untersuchung der complicirtesten optisch aktiven Substanzen, wie z. B. Eiweisskörper, für welche die bisherigen Methoden nicht genügend sind, geben.

2. F. Flawitzky: Das molekulare Brechungsvermögen der Terpene.

(Eingegangen am 27. Dezbr. 1881; verl. in der Sitzung von Hrn. Baumann).

Im Referate der Arbeit von Hrn. Kanonikow: »Zur Frage über den Einfluss der Struktur auf das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen« (diese Berichte XIV, 1697) bleibt meine Theilnahme in der Entwickelung der Frage über Molekularrefraktion der Terpene unerwähnt, während Hr. Kanonikow selbst in seiner russischen Arbeit meiner Theilnahme Erwähnung thut. Aber aus den drei von Hrn. Kanonikow mitgetheilten neuen Bestimmungen wurden nur die Brechungsindices für das linke Terpen von Hrn. Kanonikow bestimmt, die zwei anderen Bestimmungen, nämlich die der Brechungsindices für das linke Terpenhydrat und für das rechte Isoterpen des Citronenöls, wurden von Hrn. Kanonikow und mir gemeinschaftlich ausgeführt.

Die dabei erhaltenen Resultate bestätigen vollkommen die Schlüsse, welche ich auf Grund der Untersuchung der chemischen Eigenschaften der Terpene gemacht habe. Ueber die Atomicität der letzteren theilte

ich[1]) früher, als unsere Bestimmungen der Brechungsvermögen im Mai 1880 gemacht wurden, mit, dass die Terpene der Terpentinöle zweiwerthige Kohlenwasserstoffe sind und bei der Hydratation in vierwerthige sich verwandeln, was zu der Annahme der Vierwerthigkeit des Isoterpens des Citronenöls[2]) führte.

Ausserdem habe ich nach den Angaben von Hrn. Riban[3]) die Molekularrefraktion des Terebenthens gleich 71.52 und die des β-Isoterebenthens gleich 73.49 beide für den Strahl mit unendlicher Wellenlänge berechnet. Die Differenz zwischen den gefundenen und nach der Zusammensetzung berechneten Werthen ist:

für Terebenthen $71.52 - 69.24 = 2.28$,
für β-Isoterebenthen $73.49 - 69.24 = 4.25$.

Auf Grund dieser Thatsachen und der Werthigkeit der Terpene waren die Resultate der Bestimmungen der Molekularrefraktion des linken Terpens, des linken Terpenhydrats und des rechten Isoterpens des Citronenöls schon früher von mir vorausgesehen, da es für mich ganz klar war, dass die Differenzen der Molekularrefraktion der Terpene mit ihren Werthigkeitsgrössen zusammenfallen.

Kasan, $\frac{6.}{18.}$ December 1881.

---

3. R. Leuckart: Ueber das Verhalten der beiden isomeren Monobromzimmtsäuren gegen concentrirte Schwefelsäure.

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

(Eingegangen am 31. December 1881; verl. in der Sitzung v. Hrn. Baumann.)

Gelegentlich seiner Untersuchungen über Derivate der Zimmtsäure[4]) stellte Glaser bekanntlich fest, dass beim Behandeln ihres Dibromadditionsproduktes mit alkoholischer Kalilauge zwei isomere monobromsubstituirte Phenylacrylsäuren entstehen. Dieselben, nach seiner Meinung durch die relative Stellung des substituirenden Broms dem Carboxyl gegenüber von einander verschieden, wurden von ihm als α- und β-Monobromzimmtsäuren bezeichnet. Diese beiden iso-

---

[1]) Das Journ. d. russ. physik.-chem. Gesellsch. XII, (1) 56 enthält meine auf der Naturforscherversammlung in St. Petersburg, December 1879, vorgelegte Abhandlung.

[2]) Diese Berichte XIII, 2358.

[3]) Ann. chim. phys. 1875, ser. 5, t. 6, p. 18, 219.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 143, 325 ff.

meren Verbindungen zeichnen sich durch ihr auffallend verschiedenes Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure aus, welches ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baeyer zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht habe.

Trägt man reine α-Säure fein gepulvert und scharf getrocknet in kalt gehaltene concentrirte Schwefelsäure ein, so löst sie sich leicht auf; giebt man diese Lösung in viel kaltes Wasser ein, so trübt sich dieses zunächst milchig und scheidet nach einiger Zeit braun gefärbte Flocken aus. Dieselben werden, vorerst mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen, von Sodalösung leicht und vollständig aufgenommen. Aus dieser Lösung scheiden verdünnte Säuren ein Produkt ab, welches durch Lösen in Alkohol, Behandeln dieser Lösung mit Thierkohle und nachheriges Ausspritzen aus derselben mit Wasser leicht rein zu erhalten ist. Dasselbe stellt dann feine, weisse Nadeln dar, welche bei 131° schmelzen, im Vacuum getrocknet bei der Analyse Zahlen ergeben, wie sie sich für die Verbindung $C_9H_7BrO_2$ berechnen.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	47.57	47.55 pCt.
H_7	7	3.08	3.13 »
Br	80	35.24	— »
O_2	32	14.11	— »
	227	100.	

Da auch aus neutraler ammoniakalischer Lösung ein charakteristisch schön krystallisirendes Ammonsalz erhalten wird, ist das Produkt absolut unverändert gebliebene α-Bromzimmtsäure. Ein äusserst geringer Theil derselben nur scheint bei der Reaktion angegriffen zu werden, da immer ein charakteristischer Geruch (Acetophenon?) wahrnehmbar ist; möglich, dass unter Kohlensäure- und Bromwasserstoffabspaltung Wasser zugeführt wird, und so die Bildung von etwas Acetophenon erfolgt.

Ganz anders jedoch verhält sich die isomere β-Säure. Wird diese ganz in derselben Weise wie die α-Säure in Schwefelsäure eingetragen, so löst sie sich langsam auf. Dabei tritt sofort eine gelbe Färbung ein, welche allmählich durch verschiedene Nüancen in eine tief dunkelbraune übergeht. Lässt man, nachdem Alles klar gelöst ist, noch einige Zeit stehen und giesst dann langsam in lebhaft bewegtes, möglichst kalt gehaltenes Wasser ein, so scheiden sich alsbald hellgelb gefärbte Flocken aus, welche keine Spur der angewandten Säure mehr enthalten. Das Wasser ist frei von jeglicher organischen Substanz. Die ausgeschiedenen Flocken werden nach dem Waschen mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion mit ganz

verdünnter kalter Sodalösung behandelt. Nur ein Theil der Masse geht in Lösung; dieselbe ist intensiv gelb gefärbt und lässt beim Ansäuern braungelbe Flocken fallen. Zur weiteren Reinigung löst man diese in verdünntem Ammoniak und fällt aus völlig neutraler Lösung mit Chlorcalcium das schwer lösliche Kalksalz. Das Filtrat davon enthält keine Spur etwa gebildeter α-Bromzimmtsäure. Der gelblich braune Niederschlag des Kalksalzes wird gut ausgewaschen, in Wasser suspendirt mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Das abermals flockig ausgeschiedene Produkt lässt sich dann aus einer Mischung gleicher Volumina Nitrobenzol und Eisessig leicht krystallisirt erhalten. Nach Umkrystallisiren stellt es schön gelb gefärbte Nadeln dar, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. lösen, ohne jedoch sich aus diesen Lösungsmitteln in schön krystallisirtem Zustande wieder abzuscheiden. Ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 260°. Bei der qualitativen Untersuchung zeigte sich die Substanz bromfrei, bei 120° getrocknet, der Elementaranalyse unterworfen, lieferte sie im Mittel Zahlen, welche einer Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$ zukommen.

	Berechnet		Gefunden
C_{19}	228	75.00	75.01 pCt.
H_{12}	12	3.95	4.05 »
O_4	64	21.05	— »
	304	100.	

Die neutrale ammoniakalische Lösung gibt mit Salzlösungen der alkalischen Erden sowie der meisten übrigen Metalle charakteristisch gelb gefärbte, in kaltem Wasser meist unlösliche Niederschläge unter Bildung des betreffenden Salzes, aus welchem die Säure leicht zu regeneriren ist.

Das Rohprodukt, wie es nach dem Eintragen in kaltes Wasser erhalten wird, geht beim Behandeln mit verdünnter Sodalösung nur zum Theil, etwa zur Hälfte, in Lösung. Der Rückstand zeigte sich auch in kalter Natronlauge unlöslich. Um aus demselben ein einheitliches Produkt zu gewinnen, wurde nach vielen Versuchen der folgende Weg eingeschlagen. Die meist etwas gefärbte Masse wurde zunächst mit Eisessig. darauf mit absolutem Alkohol gekocht; der dadurch möglichst entfärbte Rückstand in siedendem Phenol gelöst. Beim Erkalten schieden sich aus dieser Lösung Krystalle ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Phenol schön weiss erhalten wurden. Dieselben successive mit ganz verdünnter Natronlauge, Wasser, Alkohol und Aether bis zum Verschwinden des Phenolgeruches gewaschen, zeigten sich beim Erhitzen phenolhaltig. Auf ungefähr 250° erhitzt, geben sie schon Phenol ab und die zurückbleibende Substanz zersetzt sich bald, unter Entbindung stechend riechender Dämpfe; nur ein sehr geringer Theil scheint sich unzersetzt sublimiren zu lassen. Die Phenol-

verbindung ist sehr schwerlöslich in den meisten Lösungsmitteln, lässt sich jedoch, wenn auch schwierig, durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid zersetzen. Nach dem Erkalten scheiden sich dann schön irisirende Blättchen ab, welche frei von Phenol sind. Dieselben sind stark bromhaltig; jedoch schwankte der Bromgehalt der einzelnen Produkte, obwohl sie schön krystallisirt waren, während die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in verschiedenen Fällen nahezu gleiche Werthe lieferte (C = 49.8, 49.66, H = 2.7, 2.7, Br = 39.0 bis 40.4). Eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung scheint auf diese Weise sich nur schwierig entfernen zu lassen.

Uebereinstimmendere analytische Resultate erhielt ich, als die Phenolverbindung mit Buttersäureanhydrid zersetzt wurde. Es schieden sich beim Erkalten grosse Blättchen von prachtvollem Perlmutterglanze aus, welche, in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, sich leicht in siedendem Phenol, Nitrobenzol, Anilin und höher siedenden Steinkohlentheerölen auflösen, ähnlich der Pikrinsäure jedoch die Eigenschaft zeigen, nach dem Erkalten von dem betreffenden Lösungsmittel einen Theil zu fixiren, unter Bildung meist schön krystallisirender, charakterisirter Verbindungen. Auch die letzten Spuren Buttersäure sind nur schwierig zu entfernen, so dass ihr Geruch immer noch wahrnehmbar ist, doch scheint eine eigentliche Verbindung, wie sie mit Phenol u. s. w. eintritt, sich hier nicht zu bilden. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb des Siedepunktes der concentrirten Schwefelsäure. Die erhaltenen analytischen Daten gestatten noch keinen bestimmten Schluss auf die Zusammensetzung der neuen Verbindung. Bei 120° getrocknet, lieferte sie die Werthe: [1])

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
C	50.3	49.99	49.94	49.81	—	—	—	—	pCt.
H	2.77	2.67	2.66	2.73	—	—	—	—	»
Br	—	—	—	—	39.3	39.27	39.46	39.56	»

Für eine Verbindung:

	$C_{17}H_{11}Br_3O_2$ berechnet sich;	für: $C_{17}H_{12}Br_2O_2$
C	50.12	50.0 pCt.
H	2.73	2.94 »
Br	39.31	39.21 »

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz unverändert auf, beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt nach einiger Zeit unter charakteristisch violetter Färbung Zersetzung ein. Gegen Oxydationsmittel ist sie sehr beständig.

---

[1]) Die einzelnen Produkte entstammen verschiedenen Darstellungen; die Verbrennungen wurden im offenen Rohre mit chromsaurem Blei, die Brombestimmungen nach Carius ausgeführt.

Es schien zunächst geboten, durch Elimination des Broms den Körper zur Untersuchung geeigneter zu machen. In der That gelingt es, beim Behandeln desselben mit Zinkstaub ein Produkt zu erhalten, dessen Zusammensetzung mit der eines entsprechenden bromfreien Körpers Uebereinstimmung zeigt. Suspendirt man die Phenolverbindung in Eisessig, erwärmt gelinde auf dem Wasserbade und trägt dann langsam Zinkstaub ein, so löst sich die Masse bald auf. Giesst man, nachdem Alles gelöst ist, in viel Wasser, stumpft vorsichtig den grössten Theil der überschüssigen Essigsäure mit Natronlauge ab, so scheiden sich weisse Flocken ab, welche durch mehrmaliges Lösen in Alkohol, Ausfällen aus dieser Lösung mit Wasser und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in schönen Krystallen leicht rein erhalten werden. Dieselben schmelzen bei 127° und lieferten im Vacuum getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen:

		Gefunden	
C	81.47	81.79	81.8 pCt.
H	5.44	5.35	5.45 »

Berechnet für	$C_{17}H_{14}O_2$	$C_{11}H_{13}O_2$
C	81.6	81.9 pCt.
H	5.6	5.22 »

Die Substanz ist schwierig in heissem Wasser löslich, leicht in Alkohol. Obwohl sie dem bromhaltigen Körper gegenüber in den meisten Eigenschaften, namentlich aber in Bezug auf Schmelzpunkt und Lösungsverhältnisse auffallend verändert ist, scheint sie trotzdem lediglich durch Substitution des Broms durch Wasserstoff entstanden zu sein. Beim Erhitzen mit Alkalien oder Barytwasser wird sie wenigstens unter ähnlicher Farbenerscheinung zersetzt, wie sie der bromhaltige Körper beim Kochen mit alkoholischem Kali zeigt. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit schön rosenrother Farbe.

Bei der Reduktion unter den oben angegebenen Bedingungen, besonders aber wenn etwas zu lange erwärmt wird, scheint nicht nur dieses eine Produkt zu entstehen; in der Mutterlauge bleibt ein Körper oder ein Gemisch von Körpern zurück, welche niedriger schmelzen und bei gleichem Wasserstoffgehalt weniger Kohlenstoff enthalten, doch ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, ein weiteres einheitliches Produkt daraus zu isoliren; möglich dass durch Wasserstoffanlagerung hydroxylhaltige Verbindungen entstehen, welche beim Erwärmen mit Eisessig in ihre Acetylderivate übergeführt werden.

Ueber die Constitution der bei der beschriebenen Reaktion aus der β-Bromzimmtsäure gebildeten Verbindungen lässt sich bis jetzt noch nichts Bestimmtes feststellen; bei weiteren Versuchen, welche durch diese Mittheilung vorbehalten werden, hoffe ich dieser Frage näher treten zu können.

Durch schwächer als concentrirte Schwefelsäure wirkende Condensationsmittel war es bis jetzt, wie vielleicht zu erwarten stand, nicht möglich, einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu erhalten; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure z. B. wird β-Bromzimmtsäure, wenn überhaupt, in ganz anderer Weise (α-Bromzimmtsäure?) verändert. Dass etwa freies Brom, welches ja leicht bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure auftreten könnte, von Einfluss auf den Verlauf der Reaktion wäre, ist nicht wahrscheinlich, da dieselbe auch bei Gegenwart von Eisenvitriol in genau der gleichen Weise verläuft.

Was nun die Ursache des so auffallend verschiedenen Verhaltens der beiden Isomeren anbelangt, so schien sie von vorn herein auf eine verschiedene Constitution, wie sie nicht allein durch die relative Stellung des Bromatomes bedingt wird, zurückzuführen zu sein. Beide Säuren zeigen in ihren Isomerieverhältnissen auffallende Aehnlichkeit mit denen wie sie zwischen Fumar- und Maleïnsäure bestehen, Verhältnisse, welche neuerdings von Perkin auch für die Isomerie der Aethylcumarinsäure und Aethylcumarsäure nachgewiesen sind.[1]) Ihrem chemischen Charakter nach müsste dann die β-Säure der Aethylcumarinsäure respektive Maleïnsäure entsprechen. Versuche, welche in Folge dessen angestellt wurden, um aus diesen Körpern ähnliche Produkte zu erhalten, führten bis jetzt zu keinem Resultat. Bei analoger Behandlung der Aethylcumarinsäure mit concentrirter Schwefelsäure wird zum Theil Cumarin gebildet, zum Theil scheint sie in die isomere Cumarsäure umgelagert zu werden. Ebensowenig gelang es mir bis jetzt aus der Citraconsäure, welche, der Maleïnsäure analog constituirt, ihrer leichteren Beschaffbarkeit wegen zur Untersuchung gewählt wurde, durch Behandlung mit Benzol und concentrirter Schwefelsäure fassbare Körper zu gewinnen. Indess sollen diese bis jetzt nur vorläufigen Versuche nochmals wiederholt werden. Der Unterschied in dem Verhalten der beiden Monobromzimmtsäuren würde demnach doch in dem labilen Charakter des Bromatomes zu suchen sein und soll in Folge dessen das Verhalten der beiden Monochlorzimmtsäuren geprüft werden, während andrerseits über den Einfluss der Seitenkette auf den Verlauf der Reaktion das Verhalten der Phenylchloressigsäure Aufschluss geben wird. Hoffentlich werde ich bald in der Lage sein, über Versuche nach dieser Richtung hin, sowie über die Natur der beschriebenen Körper berichten zu können.

[1]) Journ. of the chem. Soc. 1881, 442 ff.

München, den 23. December 1881.

4. O. Wallach: Zur Geschichte der Azofarbstoffe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

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

Durch Combination von Diazoverbindungen mit Phenolen sind in den letzten Jahren eine grosse Reihe von Körpern gewonnen, die ihrer zum Theil hervorragend tinktoriellen Eigenschaften wegen technisch von Bedeutung geworden sind.

Die Zusammensetzung dieser zahlreichen Körper kann man in der allgemeinen Formel

$$R\text{---}N{=}N\text{---}Ph$$

ausdrücken, wenn man unter R ein beliebiges einwerthiges Radical einer aromatischen Verbindung (also z. B. C_6H_5 ---; $C_6H_4SO_3H$ ---; $C_{10}H_7$ --- u. s. w.), unter Ph einen beliebigen einwerthigen, aus einem Phenol stammenden Rest (also z. B. C_6H_4OH ---, $C_6H_3(OH)_2$ ---, $C_{10}H_5(SO_3H)(OH)$ --- u. s. w.) versteht.

Während also derartige Verbindungen, in welchen ein Diazorest mit einem Phenol verknüpft ist, zahlreich dargestellt wurden, sind Verbindungen, welche mehr als eine Azogruppe ($R\text{---}N{=}N\text{---}$) im Phenol enthalten. bisher nur ganz vereinzelt[1]), solche welche verschiedenartige Azoreste in einem Phenolrest gebunden haben, meines Wissens bisher nur in einem einzigen Fall[2]) bekannt geworden.

Verschiedene Gründe liessen mich glauben, dass besonders die nach dieser Richtung noch gar nicht untersuchten zweiatomigen Phenole mit Leichtigkeit eine Paarung mit mehr als einem Diazorest gestatten würden und da — wie gleich weiter gezeigt werden soll — die zu erwartenden Körper entschiedenes theoretische Interesse bieten, so habe ich zunächst das Resorcin und das Orcin nach dieser Richtung geprüft und gefunden, dass thatsächlich diese Phenole leicht mit zwei gleichartigen oder verschiedenartigen Diazoresten verbunden werden können.

Nimmt man nun an, dass zwei Azoreste z. B. in das Resorcin eintreten, so gelangt man, von diesem ausgehend, zu Verbindungen der allgemeinen Formel

$$\left.\begin{matrix} R\,N{=}N \\ R'\,N{=}N \end{matrix}\right\rangle C_6H_3(OH)_2,$$

in der man R gleich oder verschieden mit R' setzen kann.

---

[1]) Diese Berichte IX, 627 und XII, 227.

[2]) Peter Griess stellte bereits ein Phenoldiazobenzoldiazotoluol dar (diese Berichte IX, 628), scheint den Gegenstand aber nicht weiter verfolgt zu haben.

Man gewinnt solche Körper, indem man z. B. ein monoazotirtes Resorcin, $RN{=}N{-}C_6H_3(OH)_2$, in Alkali löst und ein Molekül einer Diazoverbindung in diese Lösung einträgt. Ist dabei $R = R'$, z. B. $= C_6H_5$, so resultirt demnach aus $C_6H_5N{=}N{-}C_6H_3(OH)_2$ die Verbindung: $\left.\begin{matrix}C_6H_5N{=}N\\C_6H_5N{=}N\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OH)_2$. — Ist $R = C_6H_5$ und $R' = C_{10}H_7$, so würde aus $C_6H_5N{=}N{-}C_6H_3(OH)_2$ bei Einwirkung von Diazonaphtalin werden: $\left.\begin{matrix}C_6H_5{-}N{=}N\\C_{10}H_7{-}N{=}N\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OH)_2$.

Nun wirft sich aber sofort die Frage auf, ist dieser letztere Körper identisch oder isomer mit einem, den man aus der Verbindung $C_{10}H_7N{=}N{-}C_6H_3(OH)_2$ mittelst weiterer Einwirkung von Diazobenzol erhalten könnte? Mit anderen Worten: Es ist zu untersuchen, ob es gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge verschiedenartige Azoreste in das Resorcin eingeführt werden.

Die mangelhaft ausgebildete Nomenklatur der Azoverbindungen macht es schwierig, die angedeutete Art der möglichen Isomerie im Namen der Verbindungen auszudrücken. Um über diese Schwierigkeit hinfortzukommen, werde ich bei den im Folgenden zu gebrauchenden Namen den zuerst eingeführten Azorest vor den Namen des Phenols setzen, den in zweiter Linie eingeführten hinter den Namen des Phenols, so dass also z. B. Azobenzolresorcinazonaphtalin der Körper genannt wird, der aus Azobenzolresorcin, $C_6H_5N_2{-}C_6H_3(OH)_2$, durch Einwirkung von Diazonaphtalin entsteht, hingegen würde der eventuell isomere, aus Azonaphtalinresorcin, $C_{10}H_7N_2{-}C_6H_3(OH)_2$, mittelst Diazobenzol entstehende mit Azonaphtalinresorcinazobenzol zu bezeichnen sein.

Generell könnte man Verbindungen mit mehreren Azoresten, im Unterschiede zu den gewöhnlichen Azoverbindungen Disazoverbindungen, Trisazoverbindungen u. s. w. (oder auch Bisazoverbindungen, Terazoverbindungen u. s. w.) benennen.

Ausser den eben als möglich erwähnten Isomeriefällen kommt nun aber noch eine besondere Art von Isomerie in Betracht. Nimmt man nämlich für das Azobenzolresorcinazobenzol die Formel

$$(C_6H_5N{=}N)_2C_6H_2(OH)_2$$

an, so ist dieser Körper augenscheinlich isomer mit einer Verbindung, welche etwa durch Einführung des diazotirten Amidoazobenzols in das Resorcin entstehen kann und welche man nach der heut üblichen Auffassung zu schreiben

$$C_6H_5N{=}N{-}C_6H_4N{=}N{-}C_6H_3(OH)_2$$

und Azoazobenzolresorcin zu nennen hat.

Die Gruppe von Körpern, welche complicirte Azoverbindungen der letzten Art (zu denen bekanntlich auch das sogenannte Biebricher Scharlach gerechnet wird) umfasst, möchte ich vorschlagen, secundäre

Azoverbindungen zu nennen, solche mit eventuell noch grösserer Verkettung von Azoresten tertiäre u. s. f.

Die Disazoverbindung $(C_6H_5N{=}N)_2C_6H_2(OH)_2$ wäre also mit der secundären Azoverbindung $C_6H_5N_2C_6H_4N_2C_6H_3(OH)_2$ isomer. Letztere kann man aber wieder mit einer Diazoverbindung, z. B. mit Diazobenzol gepaart denken und bekommt so eine neue Disazoverbindung

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5N_2C_6H_4N_2 \\ C_6H_5N_2 \end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OH)_2,$$

welche einen primären und einen secundären Azorest enthält und mit der Terazoverbindung $(C_6H_5N_2)_3C_6H(OH)_2$ isomer wäre.

Die folgende Arbeit soll nun mit einen Beitrag zur Beantwortung der Frage liefern, welche Berechtigung die vorstehend entwickelten Anschauungen haben, d. h. es soll untersucht werden, in wie weit die nach der bestehenden Theorie möglichen Isomeriefälle wirklich vorhanden sind.

Azobenzolresorcin, $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)_2$, wurde nach dem von Typke[1]) angegebenen Verfahren gewonnen. Es entsteht bei der Umsetzung von Diazobenzolchlorid mit Resorcin in wässriger Lösung in überwiegender Menge die bei 161° schmelzende Modifikation des Körpers und von dieser wurde bei den weiteren Versuchen ausgegangen. Anführen will ich noch, dass die Verbindung sich röthlich gelb in Alkalien sowohl wie in concentrirter Schwefelsäure löst und dass sie durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine hellgelb gefärbte, bei 99—100° schmelzende Acetylverbindung übergeführt werden kann. Letztere wird beim schwachen Erwärmen mit verdünnten Alkalien und selbst durch Wasser leicht wieder zersetzt.

Auf eine alkalische Lösung von Azobenzolresorcin liess ich nun nochmals 1 Molekül Diazobenzolchlorid einwirken. Die hellrothgelbe Farbe der alkalischen Flüssigkeit schlägt nach Hinzufügen der Diazoverbindung alsbald in ein dunkles Roth um und es scheidet sich ein voluminöser, braunrother Niederschlag ab, der sich bei längerem Stehen an der Luft mit einem grüngelben Ueberzug bedeckt. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltrirt, möglichst gut ausgewaschen und getrocknet. Um etwa vorhandene Alkalisalze fortzuschaffen, wurde die trockene Masse mit Chloroform ausgezogen. Aus der Chloroformlösung fällte Alkohol eine Verbindung in braunrothen Nädelchen, die ganz einheitlich aussah und deshalb analysirt wurde:

Berechnet für $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)_2$		Gefunden		
C	67.93	67.63	—	pCt.
H	4.40	4.98	—	»
N	17.61	17.63	17.42	»

[1]) Diese Berichte X, 1576.

Diese Zahlen stimmen befriedigend mit den für die erwartete Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5N=N \\ C_6H_5N=N \end{matrix}\!>C_6H_2(OH)_2$ verlangten überein — indess weitere Versuche überzeugten mich bald davon, dass die analysirte Substanz ein Gemisch von wenigstens 2 Verbindungen sei, die sich verschieden leicht in Chloroform lösen. Durch mehrmaliges Ausziehen der analysirten Substanz mit diesem Lösungsmittel und fraktionirtes Abscheiden der in Chloroform gelösten Antheile mittelst Alkohol gelang es, zwei Körper zu isoliren, die ihrem äusseren Aussehen nach gar nicht zu unterscheiden waren, beide bilden rothbraune Nädelchen, aber der etwas leichter in Chloroform lösliche schmilzt bei etwa 215° und löst sich in Natronlauge und in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, der schwerer lösliche schmilzt bei etwa 225° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein indigblauer Farbe, in Natronlauge fast gar nicht.

Die Analyse des mit blauer Farbe in Schwefelsäure löslichen Körpers ergab 67.54 pCt. Kohlenstoff und 4.90 pCt. Wasserstoff, für den mit rother Farbe löslichen wurde gefunden 68.40 pCt. Kohlenstoff und 4.5 pCt. Wasserstoff. Es muss für den Augenblick noch dahingestellt bleiben, ob der für die letztere Verbindung etwas höher als erwartet gefundene Kohlenstoffgehalt nur einer beigemengten Verunreinigung zuzuschreiben ist. Das vorhandene Material reichte zur Entscheidung dieser Frage nicht mehr aus. Von vorn herein ist es aber wenig wahrscheinlich, dass diese beiden durch die angeführte Farbreaktion und ihre Löslichkeitsverhältnisse so sehr auffallend sich unterscheidenden Substanzen lediglich dadurch verschieden sind, dass die in ihnen enthaltenen Azo- und Hydroxylgruppen eine andere relative Stellung zu einander einnehmen. Es könnte ja auch z. B. bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Azobenzolresorcin zum Theil die neu hinzutretende Azogruppe in den Resorcinrest eintreten und so eine Disazoverbindung bilden, zum Theil aber in den Azobenzolrest wandern und so Veranlassung zur Bildung der secundären Azoverbindung $C_6H_5N=N-C_6H_4N=N-C_6H_3(OH)_2$ geben.

Ich habe deshalb alsbald die letztere Verbindung durch Wechselwirkung von diazotirtem Amidoazobenzol auf Resorcin herzustellen gesucht. Ich erhielt leicht eine rothbraune Substanz, die dem Einwirkungsprodukt von Diazobenzol auf Azobenzolresorcin nicht unähnlich sah. Um ihr noch anhaftendes Amidoazobenzol zu entziehen, wurde sie mit Essigsäure gewaschen. Bei der darauf folgenden Behandlung mit Lösungsmitteln stellte es sich nun sofort heraus, dass auch in diesem Fall ein Gemenge von mehreren Substanzen entstanden war. Ein Theil des Produkts löste sich in Alkohol verhältnissmässig leicht, ein anderer Theil so gut wie gar nicht. Der letztere war sogar schwer löslich in Chloroform und fiel aus diesem Lösungs-

mittel nach Zusatz von Alkohol aus. Auf diesem Wege wurde vorläufig eine annähernde Trennung zweier Körper bewirkt. Beide sind von rothbrauner Farbe. Der in Alkohol unlösliche löst sich schwer in Alkalien, der in Alkohol lösliche wird von Alkalien leicht mit carminrother Farbe aufgenommen (dabei bleibt in geringer Menge ein heller gefärbter dritter Körper im Rückstand). Sehr auffallend ist es nun aber, dass auch hier die schwerer lösliche Verbindung sich intensiv blau, die andere carminroth in concentrirter Schwefelsäure auflöst.

Ueber die für die theoretische Auffassung der Azoverbindungen ungemein wichtige Frage, ob eine dieser Verbindungen nun wirklich identisch ist mit einer der oben beschriebenen auf ganz anderem Wege gewonnenen, möchte ich mir vorbehalten, mich erst dann auszusprechen, wenn zur Beurtheilung derselben noch sicherere Anhaltspunkte vorliegen als bisher. Es ist nicht ganz leicht, jene Gemische vollständig zu trennen und namentlich das Studium der Reduktionsprodukte der reinen Verbindungen steht noch aus.

Azotoluolresorcin, $C_6H_4(CH_3)N_2C_6H_3(OH)_2$, erhielt ich leicht aus Paratoluidin und Resorcin unter den für die Bildung der Benzolverbindung angegebenen Bedingungen. Es bildet feurigrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 187°, löst sich leicht in kaltem Alkohol, mit orangegelber Farbe in Natronlauge und auch leichter in Wasser als die entsprechende Benzolverbindung.

Diazobenzolchlorid wirkt auf eine alkalische Lösung von Azotoluolresorcin leicht ein. Die Farbe der Flüssigkeit wird bordeauxroth, Säuren scheiden aus derselben einen braunen Körper ab. Auch diese neue Verbindung ist ein Gemenge. Durch Chloroform liess sich aus derselben eine in feinen lederbraunen Nadeln krystallisirende Verbindung (α) isoliren, die bei 189° schmolz und sich in Natronlauge mit carmoisinrother Farbe löste, ferner eine in kaltem Chloroform schwer lösliche Verbindung (β), die, wiederholt in siedendem Chloroform gelöst und wieder mit Alkohol gefällt, in Form voluminöser, dem Mussivgold ähnlich sehender Massen erhalten wurde. Unter dem Mikroskop betrachtet schien die Verbindung β aus einem verfilzten Gewebe völlig einheitlicher spiessiger Krystalle zu bestehen. Der Schmelzpunkt derselben liegt oberhalb 200°. In Natronlauge löst sich auch diese Verbindung carmoisinroth. In concentrirter Schwefelsäure löst sich sowohl die α- als die β-Verbindung roth; eine mit blauer Farbe darin lösliche Verbindung war in diesem Fall gar nicht entstanden.

Die Analyse ergab:

Berechnet für $\frac{C_7 H_7 N_2}{C_6 H_5 N_2}\!>\!C_6 H_2 (OH)_2$		Gefunden für Verbindung α	β
C	68.67	68.3	69.05 pCt.
H	4.82	5.22	5.3 »
N	16.87	16.4	16.31 »

Es hat demnach den Anschein als sei die Verbindung α der Verbindung β isomer und beide sind als Azotoluolresorcinazobenzol, $\frac{C_7 H_7 N_2}{C_6 H_5 N_2}\!>\!C_6 H_2 (OH)_2$ anzusprechen.

Um die oben aufgeworfene Frage ihrer Lösung näher zu bringen, ob es gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge man zwei verschiedenartige Azoreste in das Resorcin einführt, liess ich nun auf eine alkalische Lösung von Azobenzolresorcin Paradiazotoluolchlorid reagiren. Es wiederholten sich alle oben beschriebenen Erscheinungen. Die gewonnene neue Verbindung bestand aus 2 Isomeren, die mit den oben als α und β bezeichneten Substanzen die allergrösste Aehnlichkeit in allen Stücken zeigten. Die löslichere α-Verbindung schmolz bei 189°. Die β'-Verbindung höher.

Das Verhalten von α' und β' gegen Natronlauge und gegen concentrirte Schwefelsäure wich auch in Nichts von dem der aus dem Azotoluolresorcin erhaltenen Körper α und β ab. Auch in diesem Fall wurde keine Spur eines mit blauer Farbe in Schwefelsäure löslichen Produkts erhalten. Die Analyse ergab:

	für α'	für β'
C	67.86	68.76 pCt.
H	4.99	5.19 »
N	16.40	16.45 »

Jedenfalls führt also die Wechselwirkung von Azotoluolresorcin mit Diazobenzol und Azobenzolresorcin mit Diazotoluol zu äusserst ähnlichen Produkten.

Als eine höchste bemerkenswerthe Thatsache muss ich nun weiter anführen, dass es mir bisher nicht geglückt ist diazotirtes Paratoluidin zu paaren mit Paraazotoluolresorcin zu dem Disazotoluolresorcin $(C_7 H_7 N_2)_2 C_6 H_2 (OH)_2$. Sollte sich die Beobachtung bestätigen, dass eine solche Paarung nicht möglich ist, so würde man die erst gegebene Vorstellung von der Constitution der Disazoverbindungen wohl wesentlich zu modificiren haben.

Man dürfte erwarten, dass mit derselben Leichtigkeit wie Azobenzolresorcin und Azotoluolresorcin auch Azoxylolresorcin, $C_6 H_3 (CH_3)_2 N_2 C_6 H_3 (OH)_2$, sich bilden würde. Das ist indess nicht der Fall. Während man die erstgenannten Körper am zweckmässigsten

und sehr leicht gewinnt, indem man salzsaure Lösungen der betreffenden Diazoverbindungen mit wässrigen Resorcinlösungen sich selbst überlässt, wirken eine saure Lösung von Diazoxylol und eine wässrige Lösung von Resorcin auch bei tagelangem Stehen nicht aufeinander ein. Die Umsetzung beginnt aber momentan, sobald etwas ätzendes oder kohlensaures Alkali zu der Flüssigkeit gesetzt wird, beziehungsweise wenn man die Diazoxylollösung zu einer alkalischen Lösung von Resorcin fügt. Arbeitet man auf diese Weise, so erhält man aber keineswegs immer reines Azoxylolresorcin, es bildet sich vielmehr, je nach den eingehaltenen Bedingungen, eine sehr grosse oder geringere Menge eines in Alkalien unlöslichen Nebenproduktes, das näher untersucht werden soll und das vielleicht für die Kenntniss dieser Körperklasse nicht unwichtig ist. Die Bildung dieser unlöslichen Verbindung kann man aber fast ganz vollständig vermeiden, wenn man folgendes Verfahren einschlägt, das sich vielleicht auch in anderen Fällen mit Vortheil verwerthen lässt. Zu der wässrigen, entsprechend verdünnten Auflösung eines Gemisches von 1 Molekül Diazoxylolchlorid mit 1 Molekül Resorcin fügt man eine wässrige Auflösung von 1 Molekül Natriumacetat. Die Ausscheidung von Azoxylolresorcin beginnt sofort und ist nach mehreren Stunden beendet. Die Verbindung ist völlig löslich in Natronlauge und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schön rothen Nadeln.

Bei der Darstellung von Diazonaphtalinresorcin, $C_{10}H_7N_2C_6H_3(OH)_2$, bildet sich auch leicht ein in Alkalien unlösliches Nebenprodukt in reichlicher Menge. Die Oxyazoverbindung krystallisirt aus Alkohol in scharlachrothen Nadeln, die gegen 200° schmelzen und in Natronlauge löslich sind.

	Berechnet für $C_{10}H_7N_2C_6H_3(OH)_2$	Gefunden
C	72.72	72.45 pCt.
H	4.54	5.00 »

Die alkalische Lösung dieser Verbindung mit einer Lösung von Diazobenzolchlorid versetzt, färbt sich dunkler. Säure scheidet aus der Lösung eine dunkelgefärbte Verbindung ab, die von dem etwa beigemengten Ausgangsmaterial durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol gereinigt wurde. Das so erhaltene Pulver nahm nach dem Trocknen Cantharidenglanz an und löste sich mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Der (schwer zu bestimmende) Schmelzpunkt lag bei 156°. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_7N_2{-}{>}C_6H_3(OH)_2$ / $C_6H_5N_2{-}{>}C_6H_3(OH)_2$	Gefunden
C	71.75	71.95 pCt.
H	4.34	— »

Einen bei etwa 153—155° schmelzenden Körper von ähnlichen Eigenschaften habe ich auch durch Umsetzung von Azobenzolresorcin mit Diazonaphtalin erhalten. Gefunden N = 15.46 pCt., berechnet 15.22. Näher sind diese, nach dem oben Gesagten als Azonaphtalinresorcinazobenzol und Azobenzolresorcinazonaphtalin zu bezeichnenden Verbindungen noch nicht untersucht.

Den weiteren Ausbau und die nochmalige genaue Controlle der mitgetheilten Versuche behalte ich mir vor.

Für heut möchte ich noch darauf hinweisen, dass während die eben beschriebenen Verbindungen fast sämmtlich in Wasser unlöslich sind, man nach den mitgetheilten Methoden auch schöne, in Wasser *ungemein leicht lösliche* Farbstoffe erhalten kann, wenn man z. B. Azobenzolresorcin oder Azonaphtalinresorcin mit diazotirter Sulfanilsäure oder ähnlichen Amidosulfosäuren paart[1]). Die betreffenden Reaktionen lassen sich ferner ebenso gut mit dem Orcin verwirklichen, die aus diesem entstehenden Farbstoffe sind meist lebhafter und schöner.

Schliesslich benutze ich die Gelegenheit, um Hrn. Bernhard Fischer, der mich mit ebenso viel Ausdauer als Geschick bei diesen Versuchen unterstützte, meinen Dank zu sagen.

---

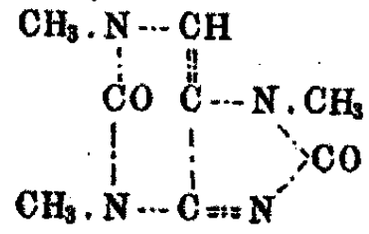
5. Emil Fischer: Ueber das Caffeïn.

[Dritte Mittheilung.]

[Aus dem Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

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

Aus den früher mitgetheilten, experimentellen Resultaten wurde für das Caffeïn die Formel[2]):



abgeleitet.

Zur weiteren Begründung derselben habe ich mich zunächst bemüht, die Constitution des Caffolins aufzuklären. Dasselbe hat die Zusammensetzung $C_5H_9N_3O_2$ und entsteht aus dem Caffeïn durch successive Abspaltung von ein Methylamin und zwei Kohlensäure.

---

[1]) Auf die Darstellung derartiger Farbstoffe hat die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation ein Patent genommen.

[2]) Diese Berichte XIV, 1915.

Durch Oxydation mit Chromsäure zerfällt es in Ammoniak und Dimethylparabansäure. Beim längeren Kochen mit Alkalien liefert es Oxalsäure und beim gelinden Erwärmen mit Jodwasserstoff entsteht Monomethylharnstoff. Die Bildung des letzteren erklärt sich am einfachsten, wenn man das Caffolin als ein Methylharnstoffderivat der Glyoxylsäure betrachtet. Dass dem in der That so ist, wird durch die folgenden Versuche zweifellos.

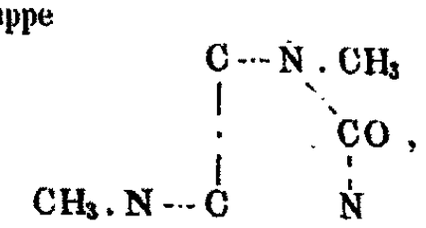
Durch eine alkalische Lösung von Ferricyankalium wird das Caffolin schon in der Kälte sofort zersetzt und die Menge des verbrauchten Oxydationsmittels entspricht genau einem Atom Sauerstoff. Die dabei zunächst entstehende Verbindung konnte nicht isolirt werden; sie ist in der Kälte beständig, zerfällt aber beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade in Monomethylharnstoff und Methyloxaminsäure. Die Bildung dieser Produkte aus dem Caffolin erfolgt nach der Gleichung:

$$C_5H_9N_3O_2 + O + H_2O = CH_3.NH.CO.NH_2 + CH_3.NH.CO.COOH.$$

Ganz verschieden von diesem Vorgang ist die Spaltung des Caffolins durch Kaliumpermanganat. Eine schwach alkalische kalte Lösung beider Körper scheidet nach einiger Zeit Braunstein ab. Hat man einen Ueberschuss von Permanganat angewandt, so ist die Oxydation bei Mengen von 1—2 g in 24 Stunden beendet. Unter diesen Bedingungen liefert das Caffolin keinen Methylharnstoff, sondern zerfällt in Ammoniak, Kohlensäure und Dimethyloxamid nach der Gleichung:

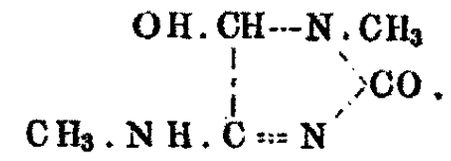
$$C_5H_9N_3O_2 + O + H_2O = NH_3 + CO_2 + (CO.NH.CH_3)_2.$$

Aus diesen verschiedenen Zersetzungen geht hervor, dass das Caffolin die Atomgruppe



enthalten muss.

Von den verschiedenen Constitutionsformeln, welche sich aus jenem Schema ableiten lassen, scheint mir folgende bei Weitem die wahrscheinlichste zu sein:

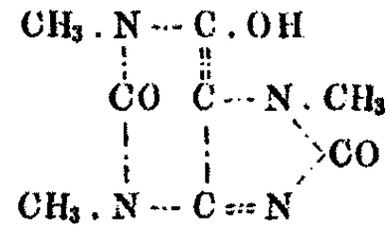


Wenn dieser Schluss richtig ist, so kann auch die Berechtigung obiger Caffeïnformel nicht mehr in Frage gestellt werden; denn das Caffolin enthält gerade die Atomgruppe des Caffeïns, welche bei dem Zerfall der Base in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff ge-

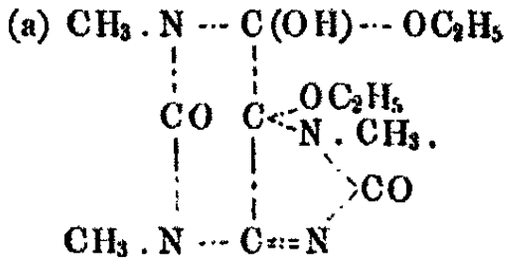
spalten wird und deren Struktur desshalb am wenigstens sicher zu beurtheilen war.

Um den Werth der Formel zu prüfen, erübrigt es noch, mit Hülfe derselben den Abbau des Caffeïns bis zur Caffursäure und zum Caffolin schematisch darzustellen.

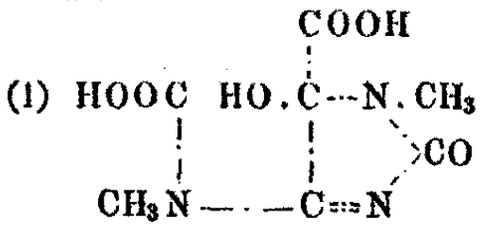
In dem Hydroxycaffeïn ist das Hydroxyl unzweifelhaft an Kohlenstoff gebunden. Dasselbe erhält die Formel:



Durch Anlagerung von zwei Aethoxyl entsteht daraus das Diäthoxyhydroxycaffeïn:

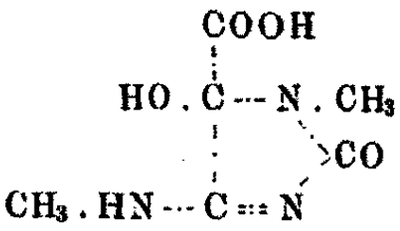


Beim Kochen mit Säuren werden beide Aethyl als Alkohol abgespalten; gleichzeitig tritt das mit (a) bezeichnete Methylamin aus und es resultirt eine Säure:



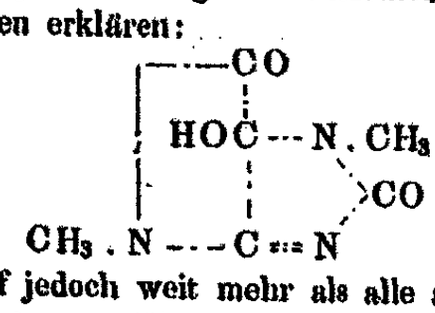
welche noch ein Molekül Wasser verliert und in Apocaffeïn übergeht.

Ob die Anhydridbildung hier zwischen den beiden Carboxyl oder was wahrscheinlicher ist, zwischen einem Carboxyl und dem Hydroxyl stattfindet, lässt sich einstweilen nicht entscheiden. Aus dem Apocaffeïn werden durch Abspaltung von Kohlensäure gleichzeitig Caffursäure und Hypocaffeïn gebildet. Die Caffursäure ist ein Abkömmling der Mesoxalsäure; sie entsteht durch Ablösung des mit (1) bezeichneten Carboxyls und erhält also die Formel:



In der Hydrocaffursäure, $C_6H_9N_3O_3$, ist das Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt.

Das Hypocaffeïn ist unzweifelhaft das Anhydrid einer Caffolincarbonsäure. Nimmt man an, dasselbe sei ebenso, wie die Caffursäure, ein Derivat der Mesoxalsäure, wofür allerdings der experimentelle Beweis noch fehlt, so würde folgende Formel das eigenthümliche Verhalten der Verbindung und ihre grosse Verschiedenheit von der Caffursäure wohl am besten erklären:



Dieselbe bedarf jedoch weit mehr als alle anderen Formeln noch der Bestätigung durch neue Thatsachen.

Theobromin.

Die für das Caffeïn ermittelten Thatsachen und die daraus gefolgerten Schlüsse gelten unzweifelhaft auch für das Theobromin, welches bekanntlich durch Einführung einer Methylgruppe[1]) in jenes übergeführt worden ist. Da das Caffeïn aber drei Methyl enthält, so bleibt noch die Frage zu entscheiden, welches derselben in dem Theobromin fehlt.

Nach den neueren Versuchen von Maly und Hinteregger[2]) entsteht durch Oxydation mit Chromsäure aus der ersten Base Dimethyl- und aus der zweiten Monomethylparabansäure.

Da das Caffeïn bei der Behandlung mit Chlor Dimethylalloxan liefert und dieses durch weitere Oxydation mit der grössten Leichtigkeit in Cholestrophan übergeht, so liegt die Vermuthung nahe, dass das letztere bei dem Versuch von Maly und Hinteregger ebenfalls aus intermediär gebildetem Dimethylalloxan entstanden sei. Daraus würde weiter folgen, dass das Theobromin einen einfach methylirten Alloxankern enthalten muss. Das ist in der That der Fall. Ich habe die von Rochleder und Hlasiwetz[3]) sehr kurz beschriebene Zersetzung der Base durch Chlor genauer untersucht und gefunden, dass dabei Monomethylharnstoff und Monomethylalloxan entstehen, von denen das zweite als Dimethylalloxantin isolirt wurde.

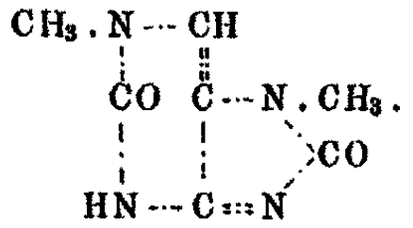
Das Theobromin enthält mithin einen Alloxankern mit einer Methylamin- und einer Ammoniakgruppe. Die relative Stellung derselben musste sich durch den Abbau der Base nach den beim Caffeïn benutzten Methoden bestimmen lassen. Durch unerwartete technische Schwierigkeiten veranlasst, habe ich für diesen Zweck statt des Brom-

---

[1]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. 118, 170.
[2]) Monatshefte für Chemie 1881, 87.
[3]) Jahresbericht 1850, 437.

theobromins die entsprechende Aethylverbindung verwandt. Dieselbe entsteht in reichlicher Menge beim längeren Erhitzen des Bromtheobrominsilbers mit Jodäthyl auf 100° und ist dem Bromcaffeïn sehr ähnlich. Mit alkoholischem Kali gekocht, liefert sie in glatter Weise die Aethoxyverbindung und diese geht beim Erwärmen mit Salzsäure in das schön krystallisirende Hydroxyäthyltheobromin, $C_7 H_6 N_4 O_2 . C_2 H_5 . OH$, über. Behandelt man das letztere, ähnlich dem Caffeïnderivat, mit Brom und Alkohol, so addirt es ebenfalls zwei Aethoxyl und der so entstandene Aether zerfällt, mit Salzsäure erwärmt, in Alkohol, Methylamin und eine Verbindung, welche unzweifelhaft homolog mit dem Apocaffeïn ist und noch die zuvor eingeführte Aethylgruppe enthält.

Daraus folgt bei Zugrundelegung der früheren Caffeïnformel für das Theobromin die Formel:



Die ausführliche Beschreibung obiger Versuche und die weitere Discussion der daraus abgeleiteten Formeln werde ich demnächst in Liebig' Annalen folgen lassen.

---

6. O. v. Dumreicher: Zur Kenntniss der Chloraluminiumreaktion.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Als Beitrag zur Beurtheilung des Verlaufs der Friedel-Craftsschen Aluminiumchloridreaktion erlaube ich mir mitzutheilen, dass Monobrombenzol beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid ziemlich erhebliche Mengen von Dibrombenzolen (flüssigen, sowie festem vom Schmelzpunkt 89°) liefert.

Zugleich bildet sich eine bei ca. 30° siedende Flüssigkeit, wahrscheinlich Benzol.

Ausser den genannten Produkten entstehet reichlich Bromwasserstoff und ein sehr schwer flüchtiges Oel.

Das Studium dieser Reaktionen möchte ich mir vorbehalten.

Zürich, Laboratorium des Prof. Victor Meyer.

---

7. Heinrich Kiliani: Ueber arabisches Gummi.

(Eingegangen am 5. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich gezeigt, dass beim Kochen von arabischem Gummi mit verdünnter Schwefelsäure ein krystallisirbarer Zucker entsteht, welcher sich als identisch mit der aus Milchzucker darstellbaren Lactose erwies. Da ich diesen Zucker aus dem Gummi in ganz ähnlicher Weise gewonnen hatte, wie früher Scheibler seine »Arabinose«, so zog ich aus den erhaltenen Resultaten den Schluss, dass auch die Arabinose identisch sei mit Lactose. Die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung bestritt nun Claëssen[2]) unter dem Beifügen, dass nur jene Gummisorten Arabinose liefern, welche bei der Oxydation sehr wenig oder gar keine Schleimsäure geben. Dies veranlasste mich zunächst eine grössere Anzahl von Gummisorten, welche man gewöhnlich schlechtweg als »arabisches Gummi« zu bezeichnen pflegt, obgleich sie nur zum kleineren Theil aus Arabien stammen, auf ihr Verhalten bei der Oxydation mit Salpetersäure zu untersuchen, beziehungsweise die Menge von Schleimsäure zu bestimmen, welche sie bei der Oxydation liefern. Von der Firma Gehe und Co. in Dresden erhielt ich acht von den unten bezeichneten Sorten[3]); eine Sorte bezog ich aus einer hiesigen Droguenhandlung als reinstes arabisches Gummi: sie scheint mit Gehe's Sorte »elect. O« identisch zu sein; endlich hatte noch Hr. Claëssen die Freundlichkeit, mir eine Probe des Gummis, welche nach ihm Arabinose in ziemlich grosser Menge giebt, zu übersenden.

Als ich kleine Proben der einzelnen Gummisorten mit der mehrfachen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.2 im Proberöhrchen über der Flamme bis zum Aufhören des anfangs eintretenden starken Schäumens erhitzte, lieferte nach dem Erkalten und mehrstündigem Stehen nur ein Theil derselben eine Krystallisation von Schleimsäure, mehrere derselben, darunter auch Claëssen's Gummi gaben keine Ausscheidung. Ich hatte jedoch schon früher die Erfahrung gemacht, dass die möglichst vollkommene Ueberführung des Gummi's in Zucker nur sehr langsam von Statten geht und dass hierzu eine lang andauernde und wiederholte Behandlung mit verdünnter Säure nöthig ist. So habe ich z. B. aus dem bei der ersten Gewinnung von Lactose erhaltenen Rückstande, dem »Barytsalze« Scheibler's,

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2304.

[2]) Diese Berichte XIV, 1270.

[3]) Die äusseren Eigenschaften derselben stimmen sehr gut überein mit der Beschreibung, welche Wiesner (die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame. Erlangen 1869) von den betreffenden Sorten giebt.

bei noch viermaligem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure jedesmal wieder Zucker und zwar vorzugsweise Lactose erhalten. Da nun auch bei der Oxydation mit Salpetersäure der Schleimsäurebildung wohl unzweifelhaft die Zuckerbildung voran gehen muss, habe ich zur Bestimmung der Schleimsäure, welche die einzelnen Gummisorten liefern können, folgendes Verfahren eingeschlagen.

Eine Quantität von circa 50 g der betreffenden Sorte wurde von etwa beigemengten Rindenstücken u. s. w. befreit und gepulvert. Von diesem Pulver wurden dann 1.5 — 2 g genau abgewogen und mit der dreifachen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 in einem Kölbchen im Wasserbade so erwärmt, dass die Temperatur ganz langsam auf 60° stieg. Bei dieser Temperatur wurden die Proben digerirt, bis im Kölbchen nur mehr eine von Flüssigkeit noch durchtränkte feste Masse verblieb. Die Ausscheidung von Schleimsäure begann bei einzelnen Sorten sehr spät; so war bei der Oxydation des australischen Gummis die Flüssigkeit nach achtstündigem Erwärmen auf 60° noch völlig klar. Die erhaltene feste Masse wurde dann mit ebensoviel Salpetersäure wie anfangs versetzt und auf ein gewogenes Filter gebracht. Der Rückstand auf dem Filter wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis im Waschwasser auf Zusatz von essigsaurem Natron und Chlorcalcium keine Trübung mehr entstand, dann das Filter bei 100° getrocknet und gewogen. Das durch Eindampfen concentrirte Waschwasser wurde mit dem ersten Filtrat vereinigt und beide einer zweiten Oxydation genau in derselben Weise unterworfen, wobei in der Regel noch eine ganz erhebliche Quantität Schleimsäure erhalten wurde. Eine in gleicher Weise durchgeführte dritte Oxydation ergab höchstens noch Spuren von Schleimsäure. Die gewogene Säure wurde jedesmal durch Verbrennen auf einen etwaigen Gehalt an oxalsaurem Kalk geprüft. Die erhaltenen Resultate sind in nächst folgender Tabelle Seite 36 zusammengestellt; die Procentzahlen beziehen sich auf das lufttrockene Gummi:

Es ergiebt sich hieraus, dass zwischen den untersuchten Sorten des eigentlichen arabischen bezw. afrikanischen Gummis sehr wesentliche Verschiedenheiten in Bezug auf ihre Fähigkeit, Schleimsäure (und dem entsprechend auch Lactose) zu liefern, nicht existiren. Dagegen zeigen ziemlich bedeutende Unterschiede das ostindische und australische Gummi. Das Drehungsvermögen scheint mit der Menge der gelieferten Schleimsäure in einem bestimmten Zusammenhange insofern zu stehen, als die weniger Schleimsäure liefernden Sorten rechts, die anderen dagegen links drehen. [1])

Die oben beschriebene Methode der Schleimsäurebestimmung wurde nun auch sehr häufig angewandt, um festzustellen, ob ein aus

[1]) Vergl. Scheibler, diese Berichte VI, 619.

Bezeichnung	Charakteristik	Procent Schleimsäure	Drehungsvermögen
I. Ostindisches Gummi.	Die meisten Stücke topasfarbig; einzelne intensiv gelb, mit Hohlräumen: sehr wenig farblose, wurmförmige Stücke; nur wenige grössere Stäcke von mehreren cm Durchmesser.	14.3	rechts
II. Mogadore Gummi.	Vorwiegend gelb bis roth gefärbte mittelgrosse Stücke, vermischt mit kleineren farblosen; enthält sehr viel Gewebstheile und Staub; überhaupt sehr unrein und offenbar kein einheitliches Produkt.	14.6	rechts
III. Claësson's Gummi.	Kleine, theils farblose, theils gelbe Stückchen.	19.5	rechts
IV. Gummi arab. Suakin.	Ganz ungleichmässig; farblose, gelbe und intensiv roth gefärbte Stücke; einzelne wurmförmig, welche schwach gelblich und in Folge der vielfach durchfurchten Oberfläche undurchsichtig sind.	21.5	rechts
V. Gummi arab. elect. I.	Fast farblos; meist kleinere, kantige Stückchen, welche offenbar Bruchstücke der beigemischten grösseren, rundlichen und von Rissen vielfach durchzogenen Stücke sind.	20.7	rechts
VI. Gummi Senegal bas du fleuve.	Sehr grosse, ganz hellgelbe Stücke ohne Risse, durchsichtig, mit einzelnen grossen Lufthöhlen; an der Oberfläche viele warzenartige Erhöhungen.	21.0	links
VII. Arabinsäure.	Nach Neubauer aus dem linksdrehenden Gummi dargestellt, aus dem ich zuerst Lactose erhalten hatte.	a) 23.9 b) 24.4	links links
VIII. Gummi arab. elect. O.	Aeusserlich kaum zu unterscheiden von V.	23.9	links
IX. Gummi arab. nat. III. (Bestes naturelles Cordofan-Gummi.)	Stücke, meist grösser als die von V., sehr gleichmässig, gelblich, undurchsichtig, rissig.	24.0	links
X. Austral. Gummi.	Rothbraune Halbkugeln oder Stalaktiten mit einer flachen Seite, an der häufig Rindenstücke hängen. Stücke gross.	38.3	links

Gummi erhaltener Zucker Lactose enthielt und in welchem Mengenverhältnisse. Da reine Lactose aus Milchzucker wie aus Gummi nach obigem Verfahren bei einmaliger Oxydation immer zwischen 60 und 70 pCt. Schleimsäure liefert und da die Bestimmung schon mit 0.1 g Zucker ganz gut durchgeführt werden kann, ist diese Methode ein sehr gutes Mittel, um die Veränderungen, welche die Gummiarten bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure erleiden, quantitativ zu verfolgen. Mit der Lösung dieser Aufgabe bin ich noch beschäftigt.

Aus Claësson's Gummi erhielt ich beim Kochen desselben mit der sechsfachen Menge 5 procentiger Schwefelsäure eine beträchtliche Quantität Lactose, welche für $[\alpha]_D$ 81.4 bezw. 79 1° ergab und bei der Oxydation 68.8 pCt. Schleimsäure lieferte. Aus der alkoholischen Lösung des rohen Zuckers krystallisirte hier wie bei der Verarbeitung anderer Gummisorten zuerst hauptsächlich Lactose, während aus den Mutterlaugen Gemische von letzterer und einer anderen Zuckerart, die keine Schleimsäure liefert und deren Drehungsvermögen grösser ist als das der Lactose, krystallisirten. Ich habe diesen zweiten Zucker bis jetzt nicht frei von Lactose erhalten. Sollte derselbe wirklich Scheibler's Arabinose sein, so könnte ich mir den merkwürdigen Umstand, dass Scheibler nur diesen Zucker, nicht aber Lactose erhalten hat, nur dadurch erklären, dass er das Gummi mit verdünnter Schwefelsäure blos auf dem Wasserbade erhitzte. Ich habe mit der Säure gekocht, weil ich bald fand, dass bei der Digestion nur sehr wenig Zucker entsteht. Es könnte sein, dass die Arabinose leichter gebildet und beim Kochen mit verdünnter Säure leichter zersetzt wird als die Lactose, dass man also durch Digestion des Gummis mit verdünnter Säure in der Hauptsache Arabinose, und durch Kochen hauptsächlich Lactose erhält. Bei einem vorläufigen Versuche habe ich aber gefunden, dass beim 10stündigem Erhitzen von 1 Theil Gummi mit 6 Theile 2procentiger Schwefelsäure im kochenden Wasserbade schon eine beträchtliche Quantität Lactose entsteht. Weitere Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

München, 3. Januar 1882.

---

8. H. Schwanert: Vorkommen grosser Krystalle von Ammon-Magnesiumphosphat in einem etwa 100 Jahre alten Harn.

(Eingegangen am 5. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Durch die Güte des Hrn. Dr. med. Gruwe in Wadersloh in Westphalen gelangte Hr. Prof. Landois hier in Besitz einer Flasche Harn, die vor Kurzem in einem Sarge neben einem vollständig erhaltenen menschlichen Skelett gefunden worden war. Der Sarg fand

sich mit mehreren anderen unter dem Steinpflaster einer Strasse, welche unmittelbar an einem alten, seit 1830 nicht mehr als Beerdigungsstätte gebrauchten Kirchhofe vorbeiführt und nachweislich 1827 oder 1828 auf einem Theil dieses Kirchhofes selbst angelegt ist. Das auffallende Vorkommen einer Flasche mit Harn in einem Sarge erklärt sich aus dem sehr alten und noch jetzt von vielen Bewohnern jener Gegend gehegten Aberglauben, dass die Heilung eines an nächtlichen Bettnässen Leidenden herbeigeführt werde, wenn man dessen Harn, womöglich heimlich, zur Leiche eines Verwandten in den Sarg lege. Höchst wahrscheinlich ist auch dieser Harn in abergläubischer Hoffnung in den Sarg gelegt worden. Er dürfte immerhin 90 bis 100 Jahre alt sein, da anzunehmen ist, dass man einen Theil des Kirchhofes für den Strassenbau erst verwendete, nachdem 30 bis 40 Jahre vorher die letzten Leichen auf demselben begraben waren. Es erschien Hrn. Prof. Landois und mir interessant den Harn einer Untersuchung zu unterwerfen, die Veränderung der Harnbestandtheile nach so langer Zeit kennen zu lernen.

Der Harn befand sich in einem grünen, kurzhalsigen Cylinderglase, das stellenweis matt erschien; es war mit einem dunkelbraun gefärbten Kork verschlossen, der in den Hals etwas eingedrückt war. Es enthielt eine dunkelbraungelbe Flüssigkeit, in der weisse und braune Körnchen und drei grössere Krystalle suspendirt waren.

Die alkalisch reagirende abfiltrirte Flüssigkeit, deren Menge 55 g betragen hatte, von der jedoch nur noch 35 g zur Untersuchung zu Gebote standen, roch stark ammoniakalisch, enthielt Phosphate, Chloride und Ammoniumcarbonat gelöst, aber keinen Harnstoff, der vollständig in Ammoniumcarbonat übergegangen war, denn dem Rückstande, welchen ein Theil der mit Barytwasser und Baryumnitratlösung versetzten Flüssigkeit nach dem Filtriren und Abdampfen hinterliess, konnte Weingeist keinen Harnstoff entziehen. Die Bestimmung des gelösten Ammoniumcarbonats ergab jedoch, dass der Harn seiner Zeit annähernd 2.2 — 2.3 pCt. Harnstoff enthalten haben muss.

Das Sediment des Harns bestand aus mikroskopisch kleinen, weissen und braunen Partikelchen, von denen die ersteren, zwei bis vierkörnig aneinander gelagert, Calciumcarbonat waren, die letzteren in Klümpchen vereinigte Bruchstücke von Krystallen bildeten und Ammoniumurat waren. Letztere verflüchtigten sich beim Erhitzen vollständig, entwickelten mit Natronlauge übergossen reichlich Ammoniakgas und gaben eine ausgezeichnet schöne Murexydreaktion.

Die drei grösseren Krystalle, welche sich im Sediment vorfanden, waren übereinstimmend fast weiss, durchscheinend, monoklin, wogen 91 mg und waren Ammonmagnesiumphosphat. Der eine derselben war 8 mm lang, ein etwas kürzerer wurde untersucht. Er war in Wasser unlöslich, wurde beim Sieden mit Wasser matt, trübe, liess

sich leicht zerdrücken, gab beim Uebergiessen mit Natronlauge reichlich Ammoniakgas, seine Lösung in Salpetersäure schied nach Zusatz von Ammoniummolybdat sogleich, und mehr beim Sieden der Mischung, gelbes Ammoniumphosphormolybdat aus.

Von den in den aufgefundenen 55 ccm Harn bei einem Durchschnittsgehalt von 0.23 pCt. Phosphorsäure vorkommenden 12.65 cg Phosphorsäure waren 2.63 cg zur Bildung der 9 cg wiegenden Ammonmagnesiumphosphatkrystalle verbraucht worden, noch etwa 1 dg Phosphorsäure war als Phosphat in Lösung geblieben.

Greifswald, den 3. Januar 1882.

---

9. Werner Kelbe: Ueber die Verdrängung der Sulfogruppe durch Brom.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 7. Januar; vorlesen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Vor Kurzem[1]) habe ich auf eine Methode aufmerksam gemacht, durch die wir in den Stand gesetzt sind, die Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe mehr oder weniger leicht in Bromide überzuführen.

Diese Reaktion verläuft so, wie die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure durch Brom und Wasser. Wie hier aus der schwefligen Säure Bromwasserstoff und Schwefelsäure, so entstehen bei Einwirkung von Brom und Wasser bei geeigneter Temperatur auf Sulfosäuren, die man ja als substituirte schweflige Säure auffassen kann, ebenfalls Schwefelsäure, Bromwasserstoff und ein substituirter Bromwasserstoff, d. h. ein Bromid des betreffenden Kohlenwasserstoffs:

$$SO_2\begin{matrix}OH\\H\end{matrix} + \begin{matrix}Br & H\\H & Br\end{matrix} + OH = H_2SO_4 + 2BrH.$$

$$SO_2\begin{matrix}OH\\C_{10}H_{13}\end{matrix} + \begin{matrix}Br & H\\C_{10}H_{13} & Br\end{matrix} + OH = H_2SO_4 + BrH + C_{10}H_{13}Br.$$

Um die Brauchbarkeit dieser Reaktion zu erproben, habe ich sie zunächst zur Umwandlung der α-Metaisocymolsulfosäure in Bromcymol angewandt, und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Wenn man eine wässrige Lösung der α-Metaisocymolsulfosäure, wie man sie durch Zersetzung ihres Baryumsalzes mit Schwefelsäure,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. „Ueber das Metaisocymol" Bd. 210, 48.

oder ihres Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält, bei 40° mit Brom (in Bromwasserstoff gelöst) versetzt, so verschwindet das Brom bald, und gleichzeitig scheidet sich ein in der Flüssigkeit untersinkendes Oel ab. Fährt man nun mit dem Zusatz von Brom fort, so wird die Reaktion allmählich langsamer, bis endlich das Brom nicht mehr verschwindet. Neben etwas freiem Brom und dem abgeschiedenen Oel befindet sich jetzt in der Flüssigkeit viel Schwefelsäure und eine Bromcymolsulfosäure.

Durch Zusatz von ein wenig schwefliger Säure wird das freie Brom entfernt und das Oel von der überstehenden wässrigen Flüssigkeit (beide sind farblos) mit Hülfe eines Scheidetrichters getrennt.

Die Menge des aus 175 g cymolsulfosaurem Baryum entstandenen Oels betrug 62 g. Durch mehrfach wiederholte Destillation wurde aus diesem Oel eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, die ziemlich constant bei 233—235° siedete und deren Geruch an den von Rosen erinnert.

0.4110 lieferten 0.3720 g Bromsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}Br$	Gefunden
Br	37.56	38.386 pCt.

Danach ist diese Flüssigkeit ein noch nicht ganz reines Bromcymol, welches ich nach seiner Abstammung einstweilen als α-Brommetaisocymol bezeichnen will.

Dieses α-Bromcymol löst sich in gewöhnlicher, concentrirter Schwefelsäure erst bei starkem Erhitzen unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Dabei findet eine ziemlich bedeutende Verkohlung statt, so dass sich die Schwefelsäure fast schwarz färbt.

In rauchender Schwefelsäure dagegen löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter schwacher Erwärmung zu einer dunkelgelben Flüssigkeit. In beiden Fällen bildet sich eine Bromcymolsulfosäure, die aus concentrirter Salzsäure in langen, feinen Nadeln krystallisirt. Mit Hülfe dieser Sulfosäure oder eines ihrer Salze wird sich voraussichtlich das α-Bromcymol völlig rein darstellen lassen.

In rauchender Salpetersäure löst sich das α-Bromcymol ebenfalls leicht unter schwacher Erwärmung. Durch Wasser wird aus dieser Lösung ein dunkelgelbes Oel gefällt, in welchem sich nach einiger Zeit eine grosse Menge von Krystallen bildet. Werden diese von dem anhängenden Oel durch Pressen mit Fliesspapier befreit, so krystallisiren sie nachher aus siedendem Petroleumäther in dicken, fast centimeterlangen, rothgefärbten Nadeln, die bei 121° schmelzen.

0.3335 g lieferten 0.2425 g Bromsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}\begin{cases}Br\\NO_2\end{cases}$	Gefunden
Br	31.007	30.942 pCt.

Die Krystalle sind demnach *α*-Nitrobromcymol.

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das *α*-Bromcymol allmählich in eine Säure verwandelt, die aus Alkohol in kurzen, dicken, zu Warzen gruppirten Nadeln krystallisirt, die bei 210.5° schmelzen. Diese Säure hat die Zusammensetzung einer Bromtoluylsäure.

0.2250 g lieferten 0.1970 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	37.209	37.257 pCt.

Nach ihrem Schmelzpunkt und ihren sonstigen Eigenschaften zu urtheilen, ist diese Bromtoluylsäure identisch mit der kürzlich von Jacobsen[1]) durch directe Bromirung der Metatoluylsäure dargestellten Brommetatoluylsäure, für welche derselbe dadurch, dass er das Brom durch die Hydroxylgruppe ersetzte, die Constitution $C_6H_3\begin{cases}Br & 1\\CH_3 & 2\\COOH & 4\end{cases}$ nachwies.

Da nun diese Säure durch Oxydation eines Bromcymols entsteht, welches seinerseits wieder aus der *α*-Metaisocymolsulfosäure dadurch gebildet wird, dass die Sulfogruppe durch Brom verdrängt wird, so müssen diese Verbindungen die analoge Constitution haben:

$C_6H_3\begin{cases}Br & 1\\CH_3 & 2\\COOH & 4\end{cases}$, $C_6H_3\begin{cases}Br & 1\\CH_3 & 2\\C_3H_7 & 4\end{cases}$, $C_6H_3\begin{cases}SO_2OH & 1\\CH_3 & 2\\C_3H_7 & 4\end{cases}$.

Ferner muss auch das schon früher von mir aus der *α*-Metaisocymolsulfosäure dargestellte Phenol die Formel $C_6H_3\begin{cases}OH\\CH_3\\C_3H_7\end{cases}$ haben.

Man sieht, dass es mit Hülfe der oben angegebenen Reaktion in der That gelungen ist, verhältnissmässig leicht und bequem die Constitution dieser Verbindungen nachzuweisen.

Die Darstellung und Eigenschaften der durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der *α*-Metaisocymolsulfosäure gleichzeitig entstehenden Bromcymolsulfosäure habe ich in meiner oben citirten Abhandlung bereits beschrieben.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure lässt sich aus dieser Bromcymolsulfosäure ein zweites Bromcymol darstellen, welches von dem oben beschriebenen verschieden sein muss, und auch ist. Vorläufig bezeichne ich dasselbe als: *β*-Brommetaisocymol. Dasselbe

[1]) »Ueber die Metatoluylsäure und ihre Derivate«, diese Berichte 1881, 2347.

ist ebenfalls eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die den Geruch des Bromtoluols zeigt und bei 224—225° siedet.

0.3530 g lieferten 0.310 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	37.56	37.507 pCt.

Es unterscheidet sich von dem α-Bromcymol schon durch seinen etwa 10° tiefer liegenden Siedepunkt. Noch auffallender tritt aber dieser Unterschied zu Tage durch sein Verhalten gegen concentrirte und verdünnte Salpetersäure.

Das β-Bromcymol löst sich ebenfalls leicht unter schwacher Erwärmung in rauchender Salpetersäure. Wenn man aber diese Lösung nach kurzem Stehen mit Wasser versetzt, so bildet sich in dem abgeschiedenen Oel keine Spur von Krystallen. Wartet man dagegen mit dem Wasserzusatz mindestens 24 Stunden, oder besser noch länger, so entstehen auch hier Krystalle, die sich von dem anhängenden Oel durch Pressen zwischen Fliesspapier befreien lassen. Diese Krystalle lösen sich in siedendem Petroleumäther, und scheiden sich in Form von kurzen, dicken, zu Warzen vereinigten Nadeln wieder ab. Sie schmelzen bei 55°.

0.2865 g lieferten 0.1760 g Bromsilber.

	Berechnet für $C_6H \cdot Br \cdot (NO_2)_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7$	Gefunden
Br	26.402	26.14 pCt.

Danach sind diese Krystalle Dinitrobromcymol.

Von verdünnter Salpetersäure wird das β-Bromcymol viel schwieriger angegriffen als das α-Bromcymol; es entsteht aber schliesslich eine Säure, die bei 155° schmilzt.

Die eingehendere Untersuchung dieser Verbindungen beschäftigt mich noch, und sollen die Resultate derselben später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Karlsruhe, Januar 1882.

---

10. A. Sarauw: Einwirkung von Phosgen auf Diazoamidokörper.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Durch Behandeln von Diazobenzolparatoluidid mit Phosgen[1]) war es mir gelungen, die Stellung des freien Imidwasserstoffes in dieser Verbindung als dem Tolylrest benachbart genau festzustellen. Ich habe

[1]) Diese Berichte XIV, 2445.

nun noch des Weiteren Phosgen auf Diazobenzolmetamidobenzoësäure und auf Diazobenzolparabromanilid einwirken lassen, in der Absicht, allgemeiner die Stellung des Imidwasserstoffs in gemischten Diazoamidoverbindungen zu charakterisiren.

Phosgen und Diazobenzolmetamidobenzoësäure.

Die verwendete Diazobenzolmetamidobenzoësäure stellte ich mir dar durch Vermischen einer wässrigen Lösung von salpetersaurer Diazobenzoësäure mit 2 Molekülen Anilin[1]). Dieselbe ist zu wenig löslich in kaltem Aether, Benzol oder Chloroform, um sie, in diesen gelöst, der Einwirkung des Phosgens auszusetzen; auf den trockenen Diazoamidokörper wirkt hingegen das Gas wiederum so energisch ein, dass die Masse sich unter bedeutender Wärmeentwickelung zum grössten Theile zersetzt. Um eine möglichst vollständige Einwirkung des Phosgens zu erzielen, verfuhr ich daher folgendermaassen:

In einem stark gekühlten Kolben mit Benzol wurde Phosgen condensirt. Nach 1 — 2 Stunden wurde aus der Gewichtszunahme die Menge des condensirten Gases bestimmt und die dafür berechnete Menge von 2 Molekülen Diazobenzolmetamidobenzoësäure in feingepulvertem Zustand portionenweis unter Umschütteln eingetragen. Nach halbstündigem Stehen wird das Benzol durch Absaugen entfernt und der dunkle Rückstand mit Wasser zersetzt.

Aus der wässrigen Lösung lassen sich mit Aether extrahiren Phenol und etwas Oxybenzoësäure (Schmp. 199°). Der im Wasser unlösliche Rückstand der Zersetzung ist braunschwarz. Er löst sich leicht und vollständig in Ammoniak und Alkalien und wird auf Zusatz von Säuren wieder unverändert abgeschieden. In Alkohol ist er nicht leicht löslich. Auf keine Weise lässt sich aus ihm ein charakterisirbares Produkt erhalten.

Aus diesem negativen Resultat lässt sich leider mit Sicherheit nicht auf die Constitution der Diazobenzolmetamidobenzoësäure schliessen, immerhin spricht der saure Charakter des in Wasser unlöslichen Theiles der Zersetzungsprodukte, sowie die Abwesenheit von Carbanilid eher dafür, dass der Eingriff des Phosgens am Amidosäurerest stattgefunden hat, und es wäre dann die Formel der Diazobenzolmetamidobenzoësäure

$$C_6H_5 --- N_2 --- NH --- C_6H_4COOH.$$

Die Harnstoffbenzoësäure oder Carbonylmetamidobenzoësäure, welche ich gehofft hatte, aus dem Einwirkungsprodukt des Phosgens auf Diazobenzolmetamidobenzoësäure zu isoliren, habe ich auch direkt

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2443 Anmerk.

dargestellt, indem ich Phosgen auf feingepulverte Metamidobenzoësäure, in Benzol suspendirt, einwirken liess. Wenn nach längerem Stehen die Reaktionsmasse den Phosgengeruch noch beibehält, so ist die Einwirkung beendet. Das Benzol, das fast keine Substanz gelöst enthält, wird abgesaugt und der getrocknete, weisse Rückstand durch Ausziehen mit Wasser von der gebildeten salzsauren Amidobenzoësäure befreit. Es hinterbleibt ein weisses Pulver, das in Wasser ganz, in Alkohol und Benzol so gut wie unlöslich ist. In Alkalien und Ammoniak löst es sich leicht und wird durch Säure wieder gefällt. Diese Eigenschaften stimmen vollständig überein mit denen von Griess für seine Harnstoffbenzoësäure angegebenen[1]), die er durch Erhitzen von Uramidobenzoësäure auf 200° erhielt[2]).

Die Verbrennung des Körpers gab die Resultate:

	Berechnet	Gefunden
C	60	59.64 pCt.
H	4	4.45 »

Das Ammoniumsalz der Säure ist nur in wässriger Lösung beständig, beim Eindampfen hinterbleibt die freie Säure. Aus seiner Lösung fällt auf Zusatz von Bleiacetat das Bleisalz als weisser Niederschlag; derselbe enthält:

	Berechnet	Gefunden
Pb	40.99	40.65 pCt.

Auf Zusatz von Silbernitrat zur neutralen Lösung des Ammoniumsalzes fällt das Silbersalz als weisser Niederschlag, der sich am Licht langsam dunkel färbt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	42.02	41.86 pCt.

Phosgen und Diazobenzolparabromanilid.

Das verwandte Diazobenzolparabromanilid stellte ich mir dar durch Vermischen einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Parabromdiazobenzol mit 2 Molekülen Anilin. Der Körper ist in Aether und Benzol leicht löslich.

10 g desselben wurden in Benzol gelöst und ein regelmässiger Strom von Chlorkohlenoxyd durchgeleitet. Es tritt die bekannte reichliche Ausscheidung eines in Benzol unlöslichen, gelbweissen, krystallinischen Körpers ein, dessen Menge rasch derart zunimmt, dass die Reaktionsmasse zu einem dicklichen Brei gesteht. Da dieselbe bei erschöpfender Einwirkung des Phosgens sich stark dunkel färbt, so unterbrach ich das Durchleiten des Gases vor der vollständigen Sättigung.

---

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 172, 169.
[2]) Ders., Zeitschr. für Chemie 1868, 650.

Zersetzungsprodukte.

Der ausgeschiedene Körper wird durch Absaugen und Auspressen vom Benzol getrennt und durch Erwärmen mit Wasser zersetzt.

Aus der wässrigen Lösung lässt sich mit Aether ein dunkles Oel extrahiren, das gegen 178° farblos destillirt und zu langen Prismen erstarrt. Durch Einschmelzen mit Chlorcalcium entwässert, zeigt es den Siedepunkt 179 — 180° uncorr. und dokumentirt sich auch sonst durch Geruch und den weissen Niederschlag mit Bromwasser als Phenol.

Der in Wasser unlösliche Rückstand der Zersetzung ist braunschwarz gefärbt und löst sich nur schwierig in Alkohol. Ein Versuch, die Lösung mit Thierkohle zu entfärben, zeigte, dass die Entfärbung nur langsam statt hat und dabei der grösste Theil der Substanz von der Thierkohle aufgenommen wird. Ich konnte indessen wenig einer grauweissen, krustenartigen Ausscheidung erhalten, welche durchaus kein Carbanilid enthielt, dagegen die Eigenschaften des von Otto[1]) beschriebenen Bibromcarbanilids besass. Beim Erhitzen in einem Schwefelsäurebad mit eingesenktem Thermometer bis über 240° trat kein Schmelzen, nicht einmal Zusammensintern der Substanz ein, hingegen begann bei 225° ein weisser Körper reichlich aus der Substanz zu sublimiren, ganz wie Otto für das von ihm erhaltene Produkt angiebt. Eine qualitative Probe ergab ausserdem deutlich die Anwesenheit von Halogen. Bezüglich Reindarstellung und Analyse vergleiche weiter unten.

Es liefert also Diazobenzolparabromanilid beim Behandeln mit Phosgen einen Harnstoff, dem wohl die Formel

$$CO\begin{cases} N\begin{cases} C_6H_4Br \\ NNC_6H_5 \end{cases} \\ N\begin{cases} NNC_6H_5 \\ C_6H_4Br \end{cases} \end{cases}$$

zuzuschreiben ist und der mit Wasser in Phenol und Paradibromcarbanilid zerfällt; in dem Diazoamidokörper steht also die Imidgruppe dem bromirten Phenylrest benachbart und seine Formel ist

$$C_6H_5 \cdots N_2 \cdots NH \cdots C_6H_4Br.$$

Das bibromirte Carbanilid habe ich auch noch direkt dargestellt durch Einleiten von Phosgen bis zur Sättigung in eine Chloroformlösung von Parabromanilin. Dies geschah, weil die oben erhaltene Menge wohl zur Feststellung der Eigenschaften, nicht aber zur Analyse ausreichte. Von dem ausgeschiedenen weissen Niederschlag wird das Chloroform abgesaugt, und derselbe dann durch mehrmaliges Ausziehen mit Wasser vom gebildeten salzsauren Bromanilin befreit. Durch Auswaschen mit heissem Alkohol vollständig gereinigt, stellt

---

[1]) Otto, diese Berichte II, 409.

der Körper schneeweisse, silberglänzende Blättchen dar, die in Alkohol, Benzol und Chloroform sehr schwer löslich sind und bei 225° ohne vorheriges Schmelzen subliminen. Eine Brombestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	43.23	43.49 pCt.

Es hat also die hier mitgetheilte Untersuchung gezeigt, dass die Imidgruppe im Diazobenzolparatoluidid dem Tolylrest, in der Diazoamidobenzoësäure dem Carboxylbenzolrest und im Diazobenzolparabromanilid dem Bromphenylrest benachbart steht, und es ist daher wahrscheinlich, dass allgemein in den gemischten Diazoamidokörpern die Imidgruppe mit dem negativeren aromatischen Reste verbunden ist.

Anhang.

Ich war im Laufe dieser Untersuchung des Oefteren im Falle, die charakteristischen Reaktionen des Phenols zu beobachten und fand zu meinem Erstaunen, dass die von mir durch Zersetzung der diazotirten Harnstoffe erhaltenen Phenole in stark verdünnter Lösung die Violettfärbung mit Eisenchlorid nicht zeigen; mit Ausnahme des aus Ditolyldidiazobenzolharnstoff erhaltenen kresolhaltigen Phenols, das eine stark blauviolette Färbung ergab.

Um diese Erscheinung zu controliren, habe ich mir aus natürlichem Gaultheriaöl chemisch reines Phenol bereitet und gefunden, dass dieses ebenso wie die oben erwähnten in stark verdünnter Lösung mit Eisenchlorid keine Violettfärbung mehr ergeben, wenn Bromwasser noch einen reichlichen Niederschlag des charakteristischen Tribromphenols erzeugt. Erst in mässig verdünnter Lösung bringt Eisenchlorid einen violetten Ton hervor.

Ich erlaube mir zum Schlusse, Hrn. Prof. V. Meyer und Hrn. Prof. W. Michler für das freundliche Interesse, welches sie an dieser Arbeit nahmen, bestens zu danken.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

11. Richard Meyer: Notiz über Tetrabrombenzol, Schmelzp. 175°.

(Eingegangen am 10. Januar.)

Kekulé [1]) erhielt durch Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol bei hoher Temperatur ein Tetrabrombenzol, für welches er den Schmelzpunkt 137° angiebt und welches er für identisch mit dem von

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 169.

Riche und Bérard [1]) durch Bromirung des Paradibrombenzols dargestellten ansah. Riche und Bérard gaben an, der Erstarrungspunkt ihrer Verbindung liege bei ungefähr 160°.

Kekulé wandte auf 1 Molekül Nitrobenzol 5 Atome Brom an und beobachtete, dass nach Beendigung der Reaktion keine Bromwasserstoffsäure, dagegen reichliche Mengen von Stickstoff in den Röhren enthalten waren. Hiernach scheint es, dass zunächst ein Bromatom die Nitrogruppe ersetzt und dass diese dann oxydirend auf die bei der weitergehenden Substitution gebildete Bromwasserstoffsäure einwirkt [2]). Unter dieser Voraussetzung ist es begreiflich, dass Kekulé seine Verbindung, trotz der bedeutenden Abweichung in den Angaben über den Schmelz- resp. Erstarrungspunkt, für identisch mit der von Riche und Bérard hielt, da ja bei Annahme derselben beide Produkte in letzter Instanz durch weitere Bromirung von Monobrombenzol entstanden sind.

Es schien mir nicht überflüssig, die Frage nach Identität oder Verschiedenheit beider Körper zu entscheiden, sowie ihren richtigen Schmelzpunkt festzustellen und ich veranlasste deshalb Hrn. Heinrich Boner, die Versuche von Riche und Bérard und von Kekulé zu wiederholen. Es wurde dabei genau nach den Angaben der Genannten verfahren, wobei sich dieselben — bis auf die Eigenschaften der entstandenen Verbindung — vollkommen bestätigt fanden.

Einerseits wurden je 10 g reines Paradibrombenzol mit einem grossen Ueberschuss von Brom (20 g) in zugeschmolzenen Röhren unter zeitweiligem Oeffnen so lange auf 150° erhitzt, bis beim Oeffnen kein Bromwasserstoff mehr entwich.

Andererseits wurden je 8.5 g Nitrobenzol mit 27 g Brom einen Tag lang auf 250° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit war in den Röhren kein freies Brom mehr zu bemerken und beim Oeffnen strömte, ganz wie Kekulé angiebt, Stickstoff aber kein Bromwasserstoff aus. Dagegen waren einige Röhren vor Beendigung der Reaktion explodirt, wobei bedeutende Mengen von Bromwasserstoff entwichen. Dies beweist, dass der Substitutionsprozess schneller vor sich geht, als die Zerstörung der durch denselben gebildeten Bromwasserstoffsäure.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm 133, 51.

[2]) Die Reaktion sollte eigentlich zur Bildung von Pentabrombenzol führen:

$$C_6H_5 . NO_2 + Br_5 = C_6HBr_5 + N + 2H_2O.$$

Da aber hauptsächlich Tetrabrombenzol entsteht, so muss wohl eine tiefergreifende Zersetzung nebenher gehen, durch welche wahrscheinlich eine gewisse Menge aromatischer Verbindung zerstört wird. Hierfür spricht die Beobachtung Kekulé's, dass bei der Reaktion etwas Kohlensäure gebildet wird. — Es könnte vielleicht auch dem Stickstoff etwas Stickoxydul oder andere Oxyde des Stickstoffs beigemengt sein.

Beide Reaktionsprodukte wurden nun durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. In beiden Fällen schossen lange, feine, weisse Nadeln an, von ganz gleichem Habitus. Das aus Nitrobenzol erhaltene Produkt schmolz bei 174°; das aus Paradibrombenzol bei 175°. Die Schmelzpunkte wurden durch dreimaliges Umkrystallisiren nicht mehr geändert. — Eine Brombestimmung gab bei beiden Körpern die für Tetrabrombenzol berechnete Zahl.

I. 0.2123 g der Verbindung aus Nitrobenzol ergaben nach Carius (auf 250° erhitzt) 0.4054 g AgBr.

II. 0.1931 g aus Dibrombenzol erhalten, lieferten 0.3700 g AgBr.

	Berechnet für $C_6H_2Br_4$	Gefunden I.	II.
Br	81.22	81.20	81.51.

Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die beiden Körper, welche durch Einwirkung von Brom auf Paradibrombenzol und auf Nitrobenzol gebildet werden, ein und dasselbe Tetrabrombenzol sind und bei 175° schmelzen. Die Angabe von Riche und Bérard steht dem kaum entgegen, da diese gar nicht den Schmelz- sondern den Erstarrungspunkt beobachteten und ihn »ungefähr« bei 160° fanden. Kekulé's abweichende Angabe kann dagegen kaum anders als durch einen Schreib- oder Druckfehler erklärt werden; es sollte wohl nicht 137, sondern 173° heissen.

Ganz kürzlich hat Halberstadt [1]) ein Tetrabrombenzol beschrieben, welches er durch Einwirkung von Brom auf Paranitrobenzoësäure erhalten hat und für das er den Schmelzpunkt 160° angiebt. Hiernach wäre es von dem aus Nitrobenzol und Dibrombenzol entstehenden verschieden, was nach seiner Bildungsweise kaum erwartet werden sollte. Bestätigt sich diese Verschiedenheit, so sind nun alle drei möglichen Tetrabrombenzole bekannt: das dritte ist das zuerst von Körner und A. Mayer [2]) durch Einwirkung von Phosphorbromid auf Tribromphenol erhaltene (Schmelzp. 98.5°). Für diesen Körper ist durch Wurster und Nölting [3]) die Stellung 1, 2, 4, 6, bewiesen worden. Für das Tetrabrombenzol aus Nitrobenzol und Paradibrombenzol nahm Kekulé damals auf Grund seiner bekannten Speculationen über den Eintritt von substituirenden Atomen in ein bereits substituirtes Benzol [4]) die »symmetrische« Stellung 1, 2, 4, 5 an, welche auch in die Lehrbücher übergegangen ist. Es darf aber wohl darauf hingewiesen werden, dass eine experimentelle Begründung dieser Constitution bis jetzt nicht vorhanden ist.

Chur, Chem. Laboratorium der Cantonschule, 7. Januar 1882.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 907.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 137, 218, 227.
[3]) Diese Berichte VII, 1565.
[4]) l. c. und Lehrb. der org. Chem. II, 553.

12. E. Erlenmeyer und C. L. Müller: Ueber halogenirte und hydroxylirte organische Säuren.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Bei weiterer Verfolgung des Studiums der in Rede stehenden Säuren hat sich zunächst ergeben, dass die durch Addition von Brom zu Crotonsäure entstehende α-β-Dibrombuttersäure sich gegen weingeistiges Kali anders verhält als die α-β-Dibrompropionsäure. Nicht der grösste, sondern nur etwa der zehnte Theil der Moleküle der α-β-Dibrombuttersäure verliert β-Brom und α-Wasserstoff, $^9/_{10}$ geben α-Brom und β-Wasserstoff ab, so dass also bei der β-methylirten α-β-Dibrompropionsäure hauptsächlich[1]) β-bromirte, ungesättigte Säure und nur in geringerem Betrag die α-Verbindung entsteht.

Da das Kaliumsalz der letzteren in kaltem, absolutem Alkohol sehr schwer und das der ersteren leicht löslich ist, so lassen sich beide leicht von einander trennen.

Die α-Bromcrotonsäure bildet sich auch, wenn die durch Einwirkung von Brom auf α-Monobrombuttersäure entstandene α-Dibrombuttersäure mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 110 — 120° erhitzt wird, oder wenn sie mit Barytwasser gekocht oder mit Wasser und kohlensaurem Silber im Wasserbade digerirt wird. Nebenbei entsteht hier noch eine syrupförmige Säure, die der Pyrotraubensäure ähnlich riecht, aber noch nicht näher untersucht ist.

Beim Erwärmen der α-β-Dibrombuttersäure mit einer wässrigen Jodkaliumlösung wird Jod ausgeschieden und Crotonsäure gebildet.

Wenn man α-β-Dibrombuttersäure mit 10 Theilen Wasser und $^1/_2$ Molekulargewicht Natriumcarbonat der Destillation unterwirft, so erhält man im Destillat Propylaldehyd und in grösserer Menge α-Brompropylen ($CH_3 - CH = CHBr$), das sich mit Brom zu dem von Reboul[2]) beschriebenenen Bromür, $CH_3 - CHBr - CHBr_2$, verbindet. In der Retorte bleibt eine Lösung von Bromhydroxybuttersäure; durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des Auszuges wurde die Säure bis jetzt nur als Syrup erhalten. Sättigt man diesen mit Calciumcarbonat und versetzt mit Alkohol, so wird ein Salz von der Zusammensetzung $(C_4H_6BrO_3)_2Ca$ allmählich in feinen Nadeln ausgeschieden.

Durch Addition von Unterchlorigsäure zu Crotonsäure wurde zunächst auch eine syrupförmige Säure erhalten, von welcher in ähnlicher Weise wie von der bromhaltigen Säure ein krystallinisches

---

[1]) Michael und Norton geben diese Berichte XIV, 1202 an, dass nur β-Bromcrotonsäure entstehe.

[2]) Ann. chim. phys. [5] 14, 481.

Kalksalz von der Zusammensetzung $(C_4H_6ClO_3)_2Ca$ dargestellt wurde. Die Mutterlauge dieses Salzes lieferte noch ein syrupförmiges, in absolutem Alkohol leicht lösliches Salz, das noch nicht näher untersucht ist. Zersetzt man das krystallinische Salz mit Schwefelsäure und zieht die Säure mit Aether aus, so bekommt man nach Verdunsten des Aethers bei längerem Stehen wavellitähnliche Krystalle, die bei 53 bis 56° schmelzen und leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn löslich sind.

13. Adolf Baeyer: Ueber die Verbindungen der Indigogruppe.

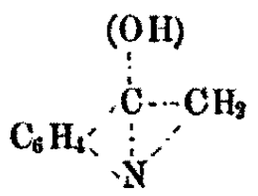
[Zweite Abhandlung.][1])

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

(Eingegangen am 12. Januar.)

In der ersten Abhandlung ist der Nachweis geführt worden, dass die Bildung des Indigblaus aus der Orthonitrophenylpropiolsäure auf der Entstehung eines Zwischenproduktes — des Indoxyls — beruhen kann, welches durch Oxydation in den Farbstoff übergeht.

Das Indigblau ist seinem ganzen Verhalten nach complicirter zusammengesetzt als das Indoxyl und liefert auch bei der Reduktion Produkte, welche den Charakter complicirterer Kohlenstoffverbindungen zeigen. Es ist daher wahrscheinlich, dass bei der Bildung des Indigos aus dem Indoxyl eine Kohlenstoffcondensation zwischen zwei Molekülen des letzteren stattfindet. Wenn nun die früher aufgestellte Formel des Indoxyls:



richtig ist, so kann eine solche Condensation nur vermittelst des zweiten Kohlenstoffatoms, vom Benzol aus gerechnet, stattfinden, da am ersten Kohlenstoffatom nur ein Hydroxyl sitzt. Der Kohlenwasserstoff, von welchem sich der Indigo nach dieser Auffassung ableiten würde, müsste daher die Formel:

$$C_6H_5 \cdots C \equiv\equiv C \cdots C \equiv\equiv C \cdots C_6H_5$$

haben, d. h. mit dem Diacetenylphenyl Glaser's[2]) identisch sein.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, war es nothwendig zuerst die Orthodinitroverbindung des Glaser'schen Kohlenwasserstoffs, welche ich Orthodinitrodiphenyldiacetylen nennen will, darzu-

[1]) Diese Berichte XIV, 1741. (Erste Abhandlung.)

[2]) Ann. Chem. Pharm. 154, 159.

stellen. Da dieser Körper durch direkte Nitrirung des Diphenyldiacetylens wegen der zu tief eingreifenden Wirkung der Salpetersäure nicht erhalten werden konnte, so wurde versucht nach der Glaserschen Methode durch Schütteln der mit Ammoniak befeuchteten Kupferoxydulverbindung des Orthonitrophenylacetylens mit Luft zu dieser Verbindung zu gelangen.

Orthonitrophenylacetylen kann mit der grössten Leichtigkeit und fast quantitativ durch Kochen der Orthonitrophenylpropiolsäure mit Wasser gewonnen worden. Nur ist die Gegenwart von Mineralsäuren, welche die Zersetzung verhindern, zu vermeiden. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Orthonitrophenylacetylen wird zur Darstellung der Kupferverbindung in viel Alkohol gelöst und mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefällt.

Der so erhaltene, voluminöse, rothe Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Ammoniak zu einem Brei angerührt und Luft hindurchgeleitet. Obgleich nun diese Behandlung unter Ersatz des verflüchtigten Ammoniaks vierzehn Tage fortgesetzt wurde, bleibt doch der bei weitem grösste Theil der Kupferverbindung unzersetzt, und es gelang durch Extraktion des getrockneten Niederschlages mittelst Chloroform nur eine ganz geringe Menge eines neuen Körpers zu erhalten, der seinem Verhalten nach die gewünschte Verbindung sein konnte. Bei Versuchen zur Auffindung eines geeigneteren Oxydationsmittels stellte sich heraus, dass Ozon nicht viel besser wirkt als Luft, während Permanganat und Jod, mit der Kupferverbindung zusammengebracht, gar kein Resultat lieferten. Auch die Silberverbindung des Orthonitrophenylacetylens giebt mit Jod, mit Schwefelalkalien und mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff behandelt nicht den gesuchten Körper. Dagegen führt die Anwendung einer alkalischen Ferricyankaliumlösung leicht und glatt zum Ziele.

Orthodinitrodiphenyldiacetylen.

Zur Darstellung dieser Verbindung vertheilt man die aus einem Gewichtstheil Orthonitrophenylacetylen gewonnene Kupferverbindung in feuchtem Zustand in einer Lösung von 2.25 Theilen Ferricyankalium und 0.38 Theilen Kali in 9 Theilen Wasser, Verhältnisse, die je einem Molekül der drei Substanzen entsprechen. Man lässt dann die Masse bei gewöhnlicher Temperatur stehen bis zum Verschwinden der rothen Farbe des Acetylenkupfers, was längstens 24 Stunden dauert, wäscht den grünbraunen Niederschlag aus und extrahirt ihn nach dem Trocknen mit Chloroform, aus welchem das Dinitrodiphenyldiacetylen in goldgelben Nadeln auskrystallisirt. Zur Analyse wurde die Substanz einmal mit Chloroform umkrystallisirt und gab dann folgende Zahlen:

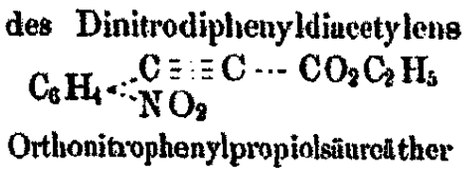
0.2007 g lieferten 0.0545 g H_2O und 0.4848 g CO_2.

Berechnet für $C_{16}H_8N_2O_4$		Gefunden
C	65.75	65.87 pCt.
H	2.74	2.99 »

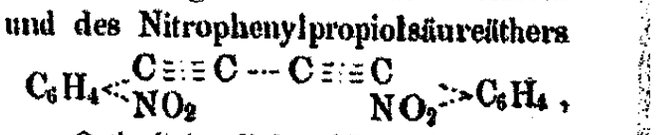
Die Constitutionsformel der Substanz ist ihrer Entstehung nach folgende:



Dieselbe ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich, in Aether fast unlöslich, löslich in Chloroform und Nitrobenzol. Sie schmilzt bei 212° und zersetzt sich dabei. Reduktionsmittel wirken schwierig darauf ein; so wird sie z. B. weder von Schwefelammon noch von einer alkalischen Bisulfitlösung beim Kochen angegriffen. Eisenvitriol reducirt die Substanz bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure zu Indoïn. Vergleicht man die Formeln des Dinitrodiphenyldiacetylens und des Nitrophenylpropiolsäureäthers



Orthonitrophenylpropiolsäureäther



Orthodinitrodiphenyldiacetylen

so ergiebt sich, dass die in dem Aether sich einmal vorfindende Gruppe Ortho in dem Dinitrodiphenyldiacetylen zweimal enthalten ist. Wenn daher der Aether durch concentrirte Schwefelsäure in den die Isatogengruppe einmal enthaltenden isomeren Isatogensäureäther übergeführt wird, so muss das Dinitrodiphenyldiacetylen unter denselben Umständen in das isomere Diisatogen übergehen, welches diese Gruppe zweimal enthält. Dies ist nun auch wirklich der Fall.

Diisatogen.

Dinitrodiphenyldiacetylen wird zur Darstellung dieser Verbindung im feinvertheilten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure angerührt. Man lässt nun rauchende Schwefelsäure unter Abkühlung tropfenweise hinzufliessen, bis alles gelöst ist, filtrirt durch Glaswolle, um etwa ungelöste Partikelchen zu entfernen, und lässt die dunkelkirschrothe Flüssigkeit in kalt gehaltenen Alkohol eintropfen, wobei das Diisatogen sich in rothen Nädelchen abscheidet.

Diese Art der Fällung ist der durch Wasser vorzuziehen, weil hierbei die Substanz leicht schmierig wird. Das nach der beschriebenen Methode gewonnene Diisatogen ist rein und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.184 g Substanz gaben 0.049 g Wasser und 0.442 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{16}H_8N_2O_4$		Berechnet
C	65.75	65.49 pCt.
H	2.74	2.99 »

Das Diisatogen zeigt Löslichkeitsverhältnisse, welche an die des Indigblaus erinnern. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Chloroform etwas, in heissem Nitrobenzol leichter löslich und krystallisirt aus dem letzteren Lösungsmittel beim Erkalten in rothen Nädelchen aus.

Das Diisatogen nimmt ein hervorragendes Interesse in Anspruch, weil es von allen künstlich dargestellten Substanzen dem Indigo am nächsten steht und am leichtesten in diesen Farbstoff übergeführt werden kann. Mit Schwefelammon befeuchtet, geht es in der Kälte sofort in Indigo über und zwar quantitativ.

0.3 g Diisatogen wurden mit Schwefelammon zerrieben und der gebildete Indigo erst mit Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Erhalten 0.2528 g Indigo; berechnet 0.269 g. Das Indigo war ganz frei von Indirubin.

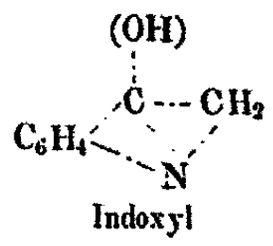
Ebenso wie Schwefelammon wirken andere Schwefelalkalien, Zinkstaub in Verbindung mit Ammoniak, Natronlauge oder Essigsäure, ferner Traubenzucker und Alkalien in der Wärme. Ja schon beim Kochen mit Barytwasser bildet sich etwas von diesem Farbstoff, indem ein Theil der Substanz auf Kosten des anderen reducirt wird. Zinn und Salzsäure geben eine gelbe amorphe Substanz, welche ähnlich aussieht wie das durch dieselben Reagentien entstehende Reduktionsprodukt des Indigos. Concentrirte Schwefelsäure und Eisenvitriol verwandeln die Substanz mit Leichtigkeit in Indoïn.

Die Bildung des Indigos aus Diisatogen findet statt unter Abspaltung von zwei Sauerstoff- und Addition von zwei Wasserstoffatomen nach folgender Gleichung:

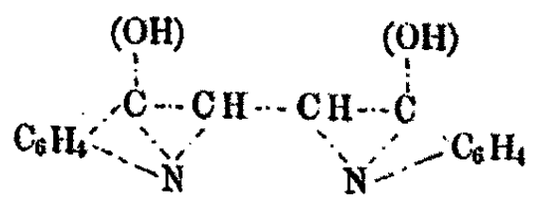
$$C_{16}H_8N_2O_4 - 2O + 2H = C_{16}H_{10}N_2O_2.$$

Der Farbstoff bildet sich dabei direkt, ohne dass vorher Indigweiss oder Indoxyl entstand, da das Diisatogen bei der Berührung mit den Reduktionsmitteln, ohne in Lösung zu gehen und ohne seine Form zu verändern, blau wird.

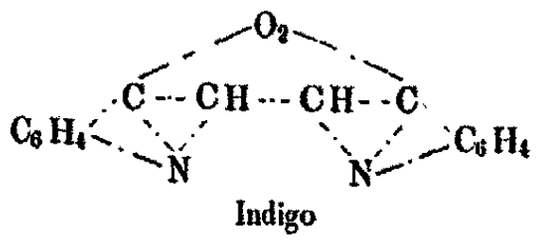
Erinnert man sich jetzt an das in der Einleitung Gesagte, so erscheint die Bildung des Indigos aus Indoxyl als ein doppelter Vorgang, indem einerseits das zweite Kohlenstoffatom zweier Moleküle durch Elimination zweier Wasserstoffatome eine dem Diacetylen entsprechende Kohlenstoffcondensation erleidet und andererseits der so gebildete Körper durch weitere Oxydation in Indigo übergeführt wird, wie folgende Formeln zeigen:



Indoxyl

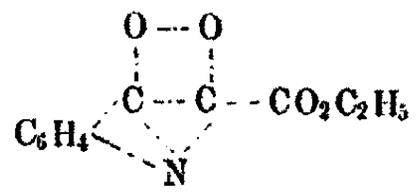


Indigweiss

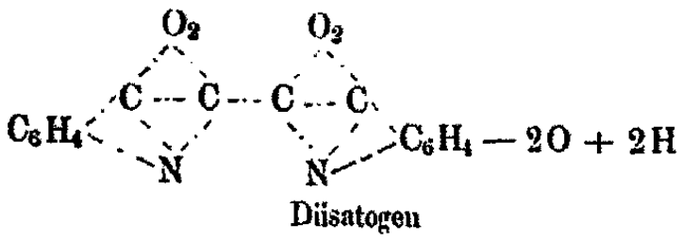


Indigo

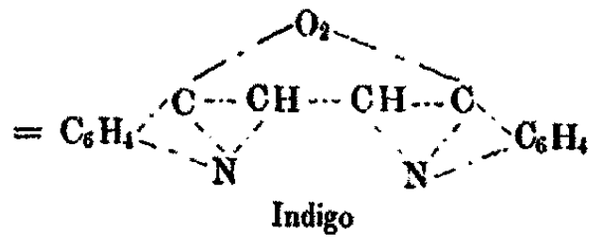
Was nun die Bildung des Indigos aus Diisatogen betrifft, so kann dieselbe nicht mit derselben Sicherheit formulirt werden, weil die Natur der Isatogengruppe trotz vieler Versuche noch nicht ganz aufgeklärt ist. Ich habe zwar in der ersten Abhandlung für den Isatogensäureäther die Formel



gebraucht; indessen steht es noch nicht fest, dass die Gruppirung der Sauerstoffatome wirklich dieser Formel entspricht, und ich kann daher die folgende Gleichung nur als einen vorläufigen Versuch zur Aufklärung dieses Vorgangs bezeichnen.

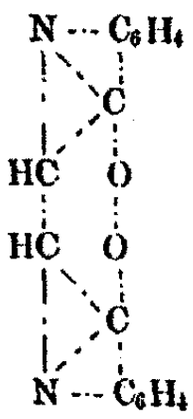


Diisatogen



Indigo

Die eben angegebene Formel des Indigos wird noch verständlicher, wenn man sie folgendermaassen schreibt:



Um die Natur der Isatogengruppe aufzuklären, wurden verschiedene Versuche mit den dazugehörigen Verbindungen angestellt. Durch Reduktion geht der Isatogensäureäther in Indoxylsäureäther über, das Diisatogen in Indigblau. Concentrirte Schwefelsäure und Eisenvitriol geben mit beiden Substanzen Indoïn. Alkalien wirken auf den Isatogensäureäther sehr energisch ein.

Uebergiesst man den fein zerriebenen Aether mit Barytwasser, so löst sich derselbe im ersten Moment farblos auf und nach wenigen Augenblicken scheidet sich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt ab. Versetzt man die Flüssigkeit in diesem Moment mit einer Säure, so extrahirt Aether aus derselben eine farblose, ölige, in Wasser leicht lösliche Säure, welche mit Benzol und concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, dieselbe rothe Färbung annimmt, welche die Phenylglyoxylsäure unter diesen Umständen zeigt. Es ist daher wahrscheinlich, dass dieser Körper ein Abkömmling letzterer Säure, vielleicht Azophenylglyoxylsäure ist. Lässt man die Lösung des Isatogensäureäthers in Barytwasser längere Zeit stehen, so verschwindet die eben beschriebene Substanz und Säuren fällen jetzt einen Niederschlag aus, welcher alle Eigenschaften der Orthoazobenzoësäure von Griess[1]) besitzt. Bei Anwendung von kohlensaurem Natron verläuft die Reaktion etwas anders, indem neben Azobenzoësäure Isatin gebildet wird. Diisatogen löst sich ebenfalls im ersten Moment farblos in Barytwasser auf; es scheidet sich aber bald etwas Indigblau ab, während die Flüssigkeit Azobenzoësäure enthält. In kohlensaurem Natron löst sich die Substanz mit rother Farbe, ebenfalls unter Bildung von Azobenzoësäure. Das Diisatogen verhält sich also Alkalien gegenüber ebenso wie der Isatogensäureäther und man ist demnach berechtigt, in beiden Körpern dieselbe Isatogengruppe anzunehmen.

Zu demselben Resultat hat auch das Studium der Einwirkung von alkalischen Bisulfiten auf die Körper der Isatogengruppe geführt. Kocht man den Isatogensäureäther mit einer wässerigen Lösung von Kalium- oder Ammoniumbisulfit, so löst sich derselbe mit gelber Farbe

[1]) Diese Berichte X, 1869.

auf unter Bildung einer Sulfitverbindung, welche durch Reduktionsmittel in Indoxylsäureäther übergeführt wird. Kocht man Orthonitroacetylen mit Ammoniumbisulfit, so löst es sich darin ebenfalls mit gelber Farbe auf und giebt eine Sulfitverbindung, welche durch Ammoniak und Zinkstaub in Indoxyl übergeführt wird. Es geht hieraus hervor, dass das Bisulfit im Stande ist, das Orthonitroacetylen in Isatogen überzuführen unter gleichzeitiger Verbindung des letzteren mit dem Sulfit. Auch Orthonitrophenylpropiolsäure liefert beim Kochen mit Ammoniumbisulfit dieselbe Substanz unter Kohlensäureabspaltung, und es ist dies die einfachste Methode, sich die Isatogenschwefligsäure zu verschaffen. Zur Isolirung der Säure fällt man die schweflige Säure mit essigsaurem Baryt, entfernt den überschüssigen Baryt mit kohlensaurem Ammon, neutralisirt mit Essigsäure und fällt endlich mit basisch essigsaurem Blei, wodurch ein gelbes, basisches Bleisalz ausgeschieden wird. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhält man aus diesem die freie Säure, welche nach dem Eindampfen in Form eines gelben Syrups erhalten wird. Die Isatogenschwefligsäure wird durch concentrirte Schwefelsäure in Indoïn, durch Ammoniak und Zinkstaub in Indoxyl übergeführt, welches sich an der Luft sofort in Indigo verwandelt.

Die Behandlung mit Ammoniumbisulfit vermag die $\begin{matrix}\cdots C \equiv \\ \cdots NO_2\end{matrix}\equiv C\cdots$ Gruppe des Dinitrodiphenyldiacetylens nicht in eine Isatogenverbindung überzuführen. Wohl verbindet sich aber Diisatogen direkt mit dem Sulfit. Kocht man dasselbe längere Zeit mit Ammoniumbisulfit, so erhält man eine gelbe Lösung, welche nach Entfernung der schwefligen Säure mit essigsaurem Baryt sich ähnlich verhält wie eine Lösung der Isatogenschwefligen Säure, jedoch dadurch von dieser verschieden ist, dass sie mit Ammoniak und Zinkstaub nicht Indoxyl, sondern direkt Indigo liefert und überhaupt viel leichter diesen Farbstoff bei Behandlung mit den verschiedensten Reagentien erzeugt.

Alle Bemühungen, das freie Isatogen, welches isomer mit dem Isatin sein muss, aus der Sulfitverbindung desselben abzuscheiden, sind bis jetzt gescheitert, was insofern bemerkenswerth ist, als die Isatinschwefligesäure von selbst in ihre Generatoren zerfällt.

Hrn. Dr. Ludwig Landsberg, welcher mich beim grössten Theile dieser Arbeit auf das eifrigste und erfolgreichste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

14. Adolf Baeyer und Ludwig Landsberg: Ueber Synthesen mittelst des Phenylacetylens und seiner Derivate.

[Mittheilung aus d. Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. Januar.)

Das Phenylacetylen zeigt eine auffallende Neigung zu Kohlenstoffcondensationen, wie schon der Entdecker desselben, Glaser, in seiner denkwürdigen Arbeit über die Zimmtsäure gezeigt hat. Glaser erhielt durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Natriumverbindung Propiolsäure [1]), und durch Oxydation der Kupferverbindung mit Luft das Diphenyldiacetylen [2]). An diese Synthesen schliesst sich dann noch die Darstellung des Aethylphenylacetylens an, welches Morgan durch Erhitzen des Natriumphenylacetylens mit Jodäthyl erhalten hat [3]).

Wenn es sich um Synthesen vermittelst des Orthonitrophenylacetylens handelt, eine Aufgabe, welcher man beim Studium der Indigoverbindungen begegnet, so kann man sich nicht der Natriumverbindung bedienen, weil sich bei der Einwirkung des Natriums auf das nitrirte Acetylen braune schmierige Substanzen bilden. In der vorhergehenden Abhandlung ist gezeigt worden, wie man durch eine Modification des Glaser'schen Verfahrens mittelst der Kupferverbindung zum Dinitrophenyldiacetylen gelangt, und jetzt wollen wir zeigen, dass diese Methode einer allgemeinen Anwendung fähig ist.

Diphenyldiacetylen.

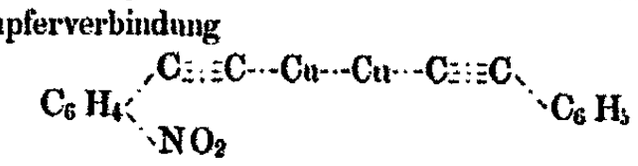
Die Darstellung dieser Verbindung nach der Glaser'schen Methode durch Schütteln der in Ammoniak vertheilten Kupferverbindung des Phenylacetylens mit Luft erfordert ziemlich lange Zeit. Die Behandlung der Kupferverbindung mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung führt auch hier bequemer zum Ziel. Wir verfahren in diesem wie in allen folgenden Fällen in nachstehender Weise: Man trägt die einem Molekül des Acetylens entsprechende Menge der Kupferverbindung in eine kalt gesättigte und mit 1 Molekül Kali versetzte Lösung von 1 Molekül Ferricyankalium ein und lässt stehen, bis die voluminösen Flocken der ursprünglichen Kupferverbindung in einen körnigen, grünbraunen Niederschlag verwandelt sind, was in der Regel nach längstens 24 Stunden der Fall ist. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und mit einem geeigneten Lösungsmittel, in diesem Falle Alkohol, extrahirt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 162.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 154, 159.
[3]) Jahresbericht 1876, 398.

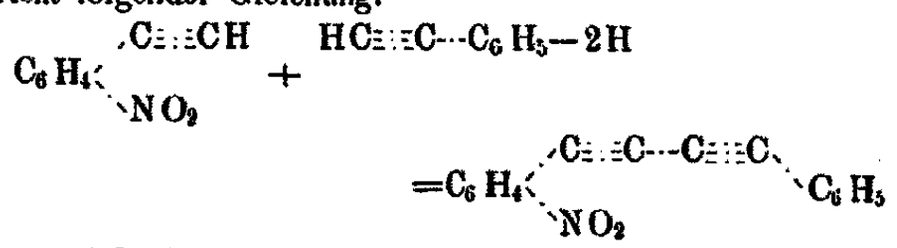
Orthomononitrodiphenyldiacetylen.

Diese Verbindung entsteht, wenn man die Kupferverbindungen des Phenylacetylens und seiner Orthonitroverbindung nach der Ferricyankaliummethode behandelt. Bessere Ausbeute erhält man, wenn man die beiden Substanzen zusammen in Alkohol löst und sie dann gleichzeitig mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung fällt; in diesem Falle entsteht nämlich fast ausschliesslich die gemischte Verbindung. Ob dieser bessere Erfolg einer innigeren mechanischen Vertheilung der Kupferverbindung zuzuschreiben ist oder der Bildung einer intermediären Kupferverbindung



muss unentschieden bleiben, obgleich die Beantwortung dieser Frage für die Natur des Kupferchlorürs von grosser Wichtigkeit wäre. Die Existenz der eben formulirten intermediären Kupferverbindung würde nämlich ein chemischer Beweis für die Zweiwerthigkeit des Kupfers im Kupferchlorür sein.

Zur Reindarstellung der Substanz wird der Kupferniederschlag mit Chloroform extrahirt, das Chloroform abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Zuerst krystallisirt eine kleine Menge der Dinitroverbindung, dann folgt die Mononitroverbindung und in der letzten Mutterlauge bleibt etwas nicht nitrirtes Diacetylen. Das Chloroformextrakt besteht bei Anwendung gemischter Lösungen zu $^9/_{10}$ aus der Mononitroverbindung. Die Bildung dieses Körpers entspricht folgender Gleichung:

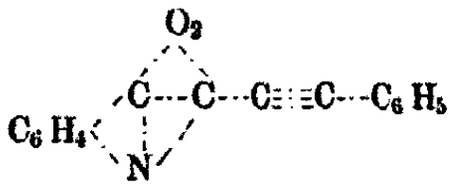


0.2145 g gaben 0.071 g H_2O und 0.6132 g CO_2

Berechnet für $C_{16}H_9NO_2$		Gefunden
C	77.73	77.58 pCt.
H	3.64	3.66 »

Das Orthomononitrodiphenyldiacetylen krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen, welche bei 145° anfangen zusammen zu sintern und bei 154 — 155° vollständig schmelzen. Es ist in Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Chloroform sehr leicht löslich und ist wegen dieser Eigenschaften ohne Schwierigkeit von dem in Alkohol fast unlöslichen zweifach nitrirten und von dem in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslichen nicht nitrirten Diphenyldiacetylen zu trennen.

Die oben beschriebene Substanz verdient ein besonderes Interesse, weil sie die für die Indigobildung so wichtige Gruppe $\begin{matrix}\cdots C \equiv\equiv C \cdots \\ \cdots NO_2\end{matrix}$ in einer anderen Verbindungsform wie die bisher beschriebenen Substanzen enthält. Concentrirte Schwefelsäure löst dieselbe mit braunrother Farbe auf und verwandelt sie offenbar in eine Isatogenverbindung, welche aber leider nicht rein erhalten werden konnte. Beim Eingiessen in Alkohol bleibt alles gelöst, und bei Anwendung von Wasser erhält man eine rothe amorphe Masse, welche sich leicht in Chloroform löst, aber nur theilweise daraus krystallisirt. Wenn dieser Körper daher auch nicht analysirt werden konnte, so unterliegt es doch seiner Entstehung nach keinem Zweifel, dass er mit dem Mononitrodiphenyldiacetylen isomer und ein Phenylacetylenylisatogen ist.



Vergleicht man diese Substanz mit dem Isatogensäureäther, so sollte man annehmen, dass bei der Reduktion desselben eine Kohlenwasserstoffverbindung des Indoxyls entstehen müsste. Es konnte indessen unter den verschiedensten Bedingungen kein fassbares Produkt erhalten werden. Zinkstaub entfärbt zwar die Lösung des rothen Körpers in Eisessig, an der Luft kehrt die rothe Farbe aber wieder, und auf Wasserzusatz scheidet sich ein schmieriger Körper aus.

Schwefelammon verwandelt ihn in eine ziegelrothe Substanz, die sich auch nicht zum Krystallisiren bringen liess. Eisenvitriol und concentrirte Schwefelsäure wirken gar nicht darauf ein. Es ergiebt sich aus diesen Beobachtungen, dass eine Substanz, welche im Isatogensäureäther an Stelle der Carbäthoxylgruppe einen Kohlenwasserstoff enthält, nicht mehr im Stande ist, Indigo oder einen verwandten Farbstoff zu erzeugen, womit die Thatsache vollständig übereinstimmt, dass die Isatogensäure, die Indoxylsäure und ihre Verbindungen nur dann Indigo liefern können, wenn Gelegenheit zur Abspaltung der Kohlensäure gegeben ist.

Da die Dinitroverbindung des Diphenyldiacetylens sich nur sehr schwierig reduciren lässt und die Befürchtung nahe lag, dass ein Theil des Wasserstoffs sich auf die Acetylengruppe werfen würde, wurde die Darstellung der Diamidoverbindung des Diphenyldiacetylens aus der Kupferverbindung des Amidophenylacetylens mittelst der Ferricyankaliummethode versucht. Da hierbei der grösste Theil der Substanz eine tiefergreifende Zersetzung erleidet, musste man seine Zuflucht zu der Acetylverbindung nehmen.

Den Ausgangspunkt bildete das noch nicht näher beschriebene

Orthoamidophenylacetylen.

Fein gevulvertes Nitrophenylacetylen wird mit verdünntem Ammoniak übergossen und nach Zusatz von Zinkstaub einige Zeit tüchtig geschüttelt, wobei man durch Abkühlen eine zu starke Erwärmung verhindern muss. Nach Beendigung der Reaktion wird die Masse im Dampfstrom destillirt und die übergegangene Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Zur Entfernung von etwa noch unzersetzt gebliebener Nitroverbindung wird der Aether mit Salzsäure geschüttelt und die Base aus der letzteren mit Natronlauge gefällt. Auf diese Weise erhält man das Amidophenylacetylen als schwach gelb gefärbtes Oel von eigenthümlichem, an Naphtalin erinnernden Geruch, welcher bei grosser Verdünnung dem der Indigküpe gleicht. Beim Stehenlassen an der Luft färbt sich das Oel allmählich braun und wird dickflüssig. Ein mit Alkohol und Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird davon gelb gefärbt. Die alkoholische Lösung der Substanz wird von ammoniakalischer Silberlösung hellgelb, von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gelb gefällt. Die Silberverbindung zersetzt sich schon beim Trocknen und verpufft beim Erhitzen; die Kupferverbindung ist beständiger.

Das salzsaure Salz wird beim Verdunsten der wässrigen Lösung als gelbe Krystallmasse erhalten, welche in Wasser leicht löslich ist und sich beim Eindampfen der Lösung zersetzt.

I. 0.1575 g gaben 0.1462 g Chlorsilber,
II. 0.2187 g » 0.1121 g Wasser und 0.4978 g Kohlensäure.

	Berechnet für C_8H_8NCl	Gefunden I	Gefunden II
C	62.54	—	62.09 pCt.
H	5.21	—	5.71 »
Cl	23.13	22.99	— »

Die Acetylverbindung bildet sich beim Zusammenbringen der Base mit Essigsäureanhydrid unter Wärmeentwickelung. Die Substanz krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 75°.

0.1909 g lieferten 0.1040 g Wasser und 0.5267 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO$	Gefunden
C	75.47	75.22 pCt.
H	5.66	6.02 »

Die Kupferverbindung ist gelb, die Silberverbindung gelblichweiss.

Orthodiamidodiphenyldiacetylen.

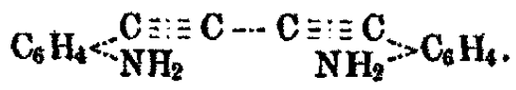
Die Acetylverbindung dieses Körpers wird durch Behandlung der Kupferverbindung des Acetylamidophenylacetylens nach der Ferricyankaliummethode erhalten. Der Kupferniederschlag wird mit Chloroform

ausgezogen und das Extrakt aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene, undeutlich krystallisirte, gewöhnlich rothgefärbte Substanz wird durch Kochen mit gleichen Theilen Wasser, Schwefelsäure und Alkohol verseift. Nachdem alles in Lösung gegangen, wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wenn nöthig filtrirt, und die Base mit Ammoniak gefällt. Der gelbe, amorphe Niederschlag verwandelt sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in sehr lange, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 128°. In Wasser ist die Base unlöslich, in Alkohol, Aether und Säuren leicht löslich.

0.1917 g gaben 0.0915 g Wasser und 0.5825 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2$	Gefunden
C	82.76	82.88 pCt.
H	5.17	5.32 »

Die Formel der Substanz ist also:



Das salzsaure Salz, durch Verdunsten im Vacuum erhalten, bildet undeutliche, farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

0.1795 g gaben 0.1655 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2 . 2HCl$	Gefunden
Cl	23.28	22.84 pCt.

Die Diacetylverbindung erhält man am leichtesten rein durch Behandeln der Base mit Essigsäureanhydrid. Sie erscheint dann in langen, farblosen, starkglänzenden Nadeln, welche sich am Licht schnell schön rosenroth färben. Schmelzpunkt 231°.

0.2102 g gaben 0.1 g H_2O und 0.583 g CO_2.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2 . 2C_2H_3O$	Gefunden
C	75.95	75.64 pCt.
H	5.06	5.23 »

Die Base konnte auf keine Weise in Indigo oder einen verwandten Körper übergeführt werden.

Der Rest des Nitrophenylacetylens lässt sich nach der beschriebenen Methode übrigens auch mit Gruppen aus der fetten Reihe verknüpfen. So wurde eine derartige Substanz bei der Behandlung eines Gemisches der Kupferverbindungen des Nitrophenylacetylens und des Acetessigesters erhalten. Nähere Mittheilung über diese, sowie ähnliche Synthesen mittelst des Phenylacetylens stehen in Kürze bevor.

---

15. Otto Fischer: Notiz über Nikotinsäure aus Pyridin.

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

(Eingegangen am 14. Januar.)

R. Laiblin[1]), der durch eine gründliche Untersuchung den sicheren Nachweis lieferte, dass die Nikotinsäure als eine Pyridinmonocarbonsäure betrachtet werden muss, versuchte auch eine Synthese dieser Säure durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Pyridin, ohne jedoch zum Ziele zu gelangen.

Auf dem Umwege durch die Pyridinsulfosäure und das Cyanpyridin gelang es mir jedoch, die Carboxylgruppe in das Pyridin einzuführen und dabei eine Pyridinmonocarbonsäure zu erhalten, die identisch ist mit Nikotinsäure.

Pyridinsulfosäure. Das Pyridin, welches im geraden Gegensatz zu Benzol reducirenden Agenzien gegenüber unbeständig ist und andererseits der Einführung elektronegativer Gruppen sehr grossen Widerstand entgegensetzt, lässt sich nur mit Hülfe von sehr hoher Temperatur sulfuriren. Hat doch Koenigs[2]) bei der Ueberführung von Piperidin in Pyridin ersteres bei 300° mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Selbst bei dieser Temperatur musste also Pyridin gegen Schwefelsäure noch beständig sein. Dies bestätigen auch meine Versuche. Man kann getrost Pyridin mit englischer Schwefelsäure 6—8 Stunden auf 300° erhitzen, ohne dass erhebliche Mengen in Sulfosäure übergeführt werden.

Kocht man dagegen die Base mit dem 3—4 fachen Gewicht reiner concentrirter Schwefelsäure 30—40 Stunden lang, oder erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren tagelang auf 320—330°, so wird der grösste Theil des Pyridins in eine Sulfosäure übergeführt.

Das Barytsalz derselben, durch Neutralisation mit Barythydrat dargestellt, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die meist zu Wärzchen vereinigt sind. Dasselbe ist in Wasser sehr leichtlöslich. Das Salz enthält im lufttrockenen Zustande 4 Moleküle Wasser, die sich durch Erhitzen auf 110° austreiben lassen.

Das getrocknete Salz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Ba	30.5	30.2 pCt.

Aus dem Barytsalz erhielt ich mit kohlensaurem Natron das Natronsalz als kleine, undeutliche Wärzchen, sehr leicht löslich in Wasser.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 196, 163.

[2]) Diese Berichte XII, 2341.

Cyanpyridin. Das bei 100° getrocknete Natronsalz wurde mit dem dritten Theil reinen Cyankaliums sorgfältig gemischt und aus einer Retorte im Sandbade destillirt. Es geht dabei zuerst Pyridin über, darauf ein helles Oel, welches meist bereits im Kühler erstarrt, zuletzt destillirt ein hochsiedendes gelbes Oel in geringer Menge. Kohlensaures Ammoniak sowie Cyanammonium bilden sich ebenfalls in geringer Quantität bei dieser Operation.

Das Destillat wurde mit Natronlauge versetzt und mit Aether erschöpft. Der Letztere hinterlässt beim Verdunsten einen Brei von Krystallen, die man durch Abpressen von öligen Beimengungen befreit und zweckmässig aus Ligroïn umkrystallisirt. In dieser Weise werden schöne, aus zusammengehäuften Nadeln bestehende, weisse Krystallaggregate erhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei 48 — 49° beobachtet.

	Gefunden	Berechnet
C	69.4	69.2 pCt.
H	3.9	3.8 »
N	27.0	26.9 »

Das Cyanpyridin ist leichtlöslich in Wasser, Aether, Alkohol, Benzol u. s. w., etwas schwerer in Ligroïn. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich. Besonders schön krystallisirt dasselbe aus Pyridin. Aus diesem Lösungsmittel werden zolllange, glänzende Prismen erhalten. Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Nadeln. Das Platindoppelsalz bildet concentrisch gruppirte, wenig gelbgefärbte Nadeln, in Wasser ziemlich schwerlöslich.

Nikotinsäure. Das Cyanpyridin wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 110 — 120° leicht verseift. Nach dem Abdampfen der Salzsäure auf dem Wasserbade hinterbleibt ein Krystallbrei von Salmiak und salzsaurer Nikotinsäure. Wasser scheidet farblose Körner der freien Säure ab. Der grösste Theil der Nikotinsäure bleibt jedoch in der Mutterlauge. Letztere wurde deshalb stark concentrirt und kalt mit etwas essigsaurem Natron versetzt, worauf sich nach mehrstündigem Stehen die Nikotinsäure fast vollständig abschied.

Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, bei 100° getrocknet und analysirt.

	Gefunden	Berechnet
C	58.5	58.53 pCt.
H	4.2	4.06 »

Der Schmelzpunkt wurde bei 228° gefunden. Die Säure sublimirt unzersetzt. Das salzsaure Salz wurde in langen Nadeln erhalten. Bei einem Vergleich dieser so erhaltenen Säure mit aus Chinolin darge-

stellter Nikotinsäure ergab sich kein Unterschied in den Eigenschaften.

Ich beabsichtige diese Untersuchung fortzusetzen, namentlich aber die Zersetzungen der Pyridinsulfosäure mit Alkalien und Ammoniak zu studiren.

---

16. K. E. Schulze: Phoron aus Glycerin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Als Produkte der Spaltpilzgährung des Glycerins hat Fitz[1]) neben Aethyl- und Butylalkohol namentlich Buttersäure, Capronsäure und äusserst geringe Mengen von normalem Propylalkohol gefunden; später isolirte Freund[2]) aus dem Destillationsrückstand noch Trimethylenalkohol. Bei einer Wiederholung der Glyceringährung behufs Darstellung einer grösseren Menge Butylalkohols fand ich neben dem gewünschten Produkt noch einen nach der Formel $C_9H_{14}O$ zusammengesetzten Körper. Die Bedingungen, unter denen ich arbeitete, waren kurz die folgenden: eine 3procentige Glycerinlösung wurde durch eine Abwaschung von gutem Rasenheu in Gährung versetzt, die bei einer constanten Temperatur von 37—38° anscheinend völlig normal verlief. Als Nährstoffe dienten phosporsaures und schwefelsaures Ammoniak und Kali. Die vergohrene Flüssigkeit blieb unabsichtlich während etwa 10 Wochen in gut verschlossenen Ballons stehn und wurde dann erst der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Kalium versetzt, und die Alkoholschicht dann vorsichtig abgehoben, getrocknet und fraktionirt. Aus 3 kg Glycerin erhielt ich 250 g entwässerter Oelschicht, die mir bei der fraktionirten Destillation 5 g Aethylalkohol, 155 g Butylalkohol, 50 g an Zwischenfraktionen, 32 g einer constant bei 218° siedenden Flüssigkeit und endlich einen Rückstand von circa 5 g ergaben.

Die Analysen des bei 218° siedenden Körpers führten zu der Formel eines Phorons $C_9H_{14}O$.

1) 0.2248 g gaben	0.1747 g	C = 77.71 pCt.	C.
	0.0232 g	H = 10.32 »	H.
2) 0.2768 g »	0.2159 g	C = 77.99 »	C.
	0.0282 g	H = 10.19 »	H.

$C_9H_{14}O$ verlangt 78.02 pCt. C und 10.14 » H.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1348; X, 276, 2226; XI, 42, 1890; XII, 474; XIII, 36, 1309.

[2]) Monatshefte f. Chem. 2, 636—641.

Das aus Glycerin durch Spaltpilzgährung gewonnene Phoron ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, stark an Terpentinöl erinnernden Geruch und brennendem Geschmack; es siedet unter einem Druck von 760 mm constant bei 218° (Th. i. D.) und zeigt bei 15° ein specifisches Gewicht von 0.9645. Mit einem Molekül Brom giebt es ein sehr unbeständiges Additionsprodukt; Phosphorpentachlorid erzeugt ein Chlorid, das aber bei der Destillation fortwährend Salzsäure abspaltet und daher nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Phoron schön dunkelroth. Auch Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.4) erzeugt in der Kälte die rothe Färbung, erhitzt man aber, so bildet sich unter stürmischer Reaktion ein festes graugelbes Nitroprodukt.

Die Entstehung des Phorons aus Glycerin findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck:

$$3\,C_3H_8O_3 + 3H_2 = C_9H_{14}O + 8\,H_2O.$$

Gemäss derselben versuchte ich nun auch auf andern Wege eine gleichzeitige Reduktion und Condensation des Glycerins herbeizuführen und zwar gelang mir dies durch Destillation von Glycerin über Kalk und Zinkstaub. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass 5 Theile Glycerin mit 8 Theilen CaO und 6 Theilen Zinkstaub zusammengerieben wurden; das Gemenge zerfiel bald unter starker Erhitzung in ein trocknes Pulver, das mit der Vorsicht in ein weites Verbrennungsrohr eingefüllt wurde, dass ein genügend weiter Kanal für das freie Durchstreichen der entweichenden Gase blieb. Vorn war das Rohr zu einem Schnabel ausgezogen, an den sich ein Fraktionskölbchen zur Aufnahme des Destillats anschloss. Das hintere Ende des Rohrs stand mit einem continuirlich wirkenden Wasserstoffentwicklungsapparat in Verbindung.

Beim Erhitzen des Rohrs auf kaum sichtbare Rothgluth und bei langsamem Wasserstoffstrom fiel die Ausbeute an Destillat am besten aus, während zugleich die Mengen von bei höherer Temperatur in Strömen entweichendem Propylen sich auf ein Minimum reducirten. Das Destillat bestand aus 2 Schichten, deren untere, wässrige auf Zusatz von Kaliumcarbonat eine Schicht von Aceton (Siedep. 56°) abschied; die obere ölige und in der Regel braun gefärbte Schicht wurde der Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg von etwa 80° ab schnell auf 150° und von da ab constant bis etwa 300°, bei welcher Temperatur der geringe Rückstand sich zu zersetzen begann. Auch bei mehrfach wiederholter Destillation gelang es nicht, eine irgendwie constant siedende Fraktion zu erhalten. Es wurde daher das zwischen 205—225° Siedende besonders aufgefangen und analysirt.

0.3031 g gaben { 0.236 g C = 77.86 pCt. C.
                { 0.0316 g H = 10.42 - H.

Die erhaltenen Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, dass auch hier ein Phoron, $C_9H_{14}O$, vorliegt.

Das durch Destillation gewonnene Phoron ist eine ziemlich leicht bewegliche, eigenthümlich aromatisch riechende und in der Regel schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.9110 bei 15°. Seine Bildungsweise wie seine Eigenschaften lassen es identisch mit dem durch Destillation von Aceton respektive Zucker über Kalk entstehenden Phoron erscheinen. Ein Unterschied von dem durch Spaltpilzgährung aus dem Glycerin erhaltenen Phoron machte sich nur im Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Salpetersäure und im specifischen Gewicht bemerkbar. Mit Schwefelsäure gemischt färbte sich nämlich das durch Destillation erhaltene Phoron scharlachroth und mit Salpetersäure entstand in der Wärme unter heftiger Reaktion ein flüssiges Nitroprodukt.

Vielleicht sind diese Unterschiede auf eine Verunreinigung des letztbesprochenen Phorons zurückzuführen.

---

17. Julius Thomsen: Brechungsvermögen und Verbrennungswärme.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Im Monatshefte für Chemie, Wien, November 1881, S. 716 versucht Hr. Brühl einen Zusammenhang zwischen dem Brechungsvermögen und der Verbrennungswärme der organischen Körper darzulegen und gelangt zu dem Resultate, dass bei der Oxydation, d. h. durch Aufnahme von Sauerstoff oder Abgabe von Wasserstoff, und durch Substitution von Chlor, Brom oder Jod anstatt Wasserstoff, sowohl das specifische Brechungsvermögen als auch die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Körpers geringer wird.

Dieser scheinbare Zusammenhang zwischen dem specifischen Brechungsvermögen und der Verbrennungswärme entspringt aber hauptsächlich aus der Aenderung des Molekulargewichts.

Die specifische Verbrennungswärme der Körper, d. h. die Verbrennungswärme für die Gewichtseinheit, ist eine complicirte Funktion, denn sie ist von der Verbrennungswärme der Bestandtheile des Körpers, von der Bildungswärme und dem Molekulargewicht desselben abhängig und eignet sich deshalb nur schlecht als Grundlage für theoretische Untersuchungen. Sie dient ausser technischen und praktischen Zwecken zur Berechnung der molekularen Verbrennungswärme, aus welcher alsdann die Bildungswärme des Körpers erfolgt.

Dieser letzte Werth, die Wärmetönung der Bildung des Moleküls aus den Elementen, ist die thermische Constante; die Verbrennungswärme ist aber ein zufälliger Werth, indem er von der Beschaffenheit des Mediums, in welchem die Verbrennung stattfindet, abhängig ist. Gewöhnlich wählt man Sauerstoff, könnte aber in manchen Fällen Chlor oder Wasserstoff als Medium für die Verbrennung des Körpers benutzen, wodurch ganz andere Werthe für die Verbrennungswärme folgen würden.

Die specifische, auf die Gewichtseinheit bezogene Verbrennungswärme der Körper lässt sich freilich für speculative Untersuchungen benutzen, und eine Vergleichung derselben mit der Zusammensetzung der Körper führt zu gewissen Regelmässigkeiten, die scheinbar mit den thermischen Erscheinungen enge verknüpft, thatsächlich aber fast unabhängig von den thermischen Eigenschaften der Körper sind. Einige Beispiele aus der citirten Abhandlung werden die Sachlage völlig beleuchten.

Seite 722 schreibt Hr. Brühl: »Die Verbrennungswärme der Körper sinkt sowohl durch Vereinigung derselben mit Sauerstoff, als auch durch Entziehung von Wasserstoff oder durch Ersetzung von Wasserstoff durch Sauerstoff. Ganz denselben Einfluss übt nun die Oxydation der Substanzen auch auf ihr specifisches Brechungsvermögen aus, was sich an einem sehr zahlreichen Beobachtungsmateriale nachweisen lässt«.

Es lässt sich nun erstens leicht beweisen, dass die Oxydation des Körpers durch Aufnahme von Sauerstoff eine Erniedrigung der Verbrennungswärme bewirken muss, und zwar sowohl wenn die Oxydation von einer Wärmeentwicklung, als wenn sie von einer Wärmeabsorption begleitet ist; die wesentliche Ursache der Erscheinung ist das vermehrte Molekulargewicht.

Die fragliche Verbindung sei $C_a H_b O$, welche durch Oxydation $C_a H_b O_2$ wird. Wenn A die Verbrennungswärme eines Atoms Kohlenstoff, B diejenige eines Atoms Wasserstoff bezeichnet, dann ist $aA + bB$ die Verbrennungswärme der Bestandtheile; wir wollen der Kürze halber diese Summe mit Q bezeichnen. Ist ferner die Wärmetönung bei der Bildung der Verbindung $C_a H_b O$ gleich P, diejenige der Verbindung $C_a H_b O_2$ gleich P', und das Molekulargewicht des ersten Körpers m, dasjenige des letzten $m + 16$, dann wird die specifische Verbrennungswärme der beiden Körper

$$R = \frac{Q - P}{m} \quad \text{und} \quad R' = \frac{Q - P'}{m + 16}$$

und der Unterschied in der Verbrennungswärme wird

$$R - R' = \frac{16R + P' - P}{m + 16}.$$

Da nun $P' - P$ die bei der Oxydation eintretende Wärmetönung ist, muss $R - R'$ stets positiv werden, d. h. die specifische Verbrennungswärme geringer werden, sowohl wenn die Oxydation mit Wärmeentwicklung stattfindet, als auch, wenn dieselbe von einer Wärmeabsorption begleitet wird, die nicht das 16-fache der specifischen Verbrennungswärme des zu oxydirenden Körpers überschreitet, und dieser Fall wird nie eintreten.

Die oben dargelegte theilweise Unabhängigkeit der durch die Oxydation eintretenden Verringerung der specifischen Verbrennungswärme von der Wärmetönung der Oxydation gilt für alle Beispiele der genannten Abhandlung. Ich wähle das erste: Aldehyd und Essigsäure. Nach der Tafel III, Seite 726 ist

		Specifische Verbrennungswärme
Aldehyd	$C_2 H_4 O$	6364^c
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	3505^c

Aus diesen Zahlen folgt die Oxydationswärme $P' - P = 69700^c$; da nun

$$16\,R = 16.6364^c = 101824^c$$

ist, muss die specifische Verbrennungswärme der Essigsäure stets geringer als diejenige des Aldehyds sein, solange die Oxydation keine Wärmeabsorption hervorbringt, die 101824^c überschreitet; und in der Art verhält es sich in allen anderen Beispielen.

Die zweite Art der Oxydation bringt eine Verminderung der Wasserstoffmenge hervor. Es werde die Verbindung $C_a H_b O$ zu $C_a H_{b-2} O$ reducirt. Indem wir dieselben Bezeichnungen wie oben benutzen, wird

$$R = \frac{Q - P}{m} \text{ und } R' = \frac{Q - 2B - P'}{m - 2},$$

weil die Verbrennungswärme der Bestandtheile um diejenige zweier Atome Wasserstoff oder um 2 B vermindert wird. Die Verminderung der specifischen Verbrennungswärme durch die Oxydation wird

$$R - R' = \frac{2(B - R) + P' - P}{m - 2}.$$

B oder die Verbrennungswärme des Wasserstoffs ist 34180^c, R oder dieselbe einer Gewichtseinheit des Körpers erreicht niemals 14000^c; die doppelte Differenz dieser Grössen wird demnach etwa 40000^c. Die zweite Differenz oder die durch Abtrennung von 1 Molekül Wasserstoff hervorgebrachte Aenderung der Bildungswärme des Körpers ist bald positiv, bald negativ, überschreitet aber niemals 40000^c. Der Werth $R - R'$ wird demnach stets positiv, d. h. die specifische Verbrennungswärme des Körpers wird durch Oxydation (Abtrennung von 2 Atomen Wasserstoff) geringer, gleichgültig ob die Abtrennung des Wasserstoffs mit Wärmeabsorption oder einer Wärmeentwicklung begleitet ist.

Die dritte Art der Oxydation ist eine Substitution von Wasserstoff durch Sauerstoff. In diesem Falle wird die Aenderung der specifischen Verbrennungswärme in noch höherem Grade als in den vorhergehenden Oxydationen von dem Wärmephänomen der Oxydation unabhängig, was aus dem Entwickelten leicht zu sehen ist. Ebenso verhält es sich mit der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor, Brom und Jod; auch hier wird die specifische Verbrennungswärme geringer, und zwar in noch höherem Grade wegen des hohen Atomgewichts der Halogene.

Aus dem oben Entwickelten geht zweifellos hervor, dass die qualitative Aenderung in der specifischen Verbrennungswärme der Körper durch Oxydation oder Substitution eine völlig unbrauchbare Grundlage für eine Untersuchung über den Zusammenhang der optischen und thermischen Eigenschaften bildet.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Januar 1882.

---

18. E. Mulder: Beitrag zur Kenntniss von Normalcyansäure und Derivaten.

(Eingegangen am 4. December.)

Der Theorie nach können drei isomere Cyansäuren bestehen, und zwar:

$$O \equiv C \equiv N - H,$$
$$N \equiv C - O - H,$$
$$\equiv C \equiv N - O - H.$$

Eine dieser Cyansäuren, nämlich die der letzten Strukturformel, welche man Carbylcyansäure nennen könnte, ist bis jetzt unbekannt. Wahrscheinlich wird es möglich sein, sie als Ester zu bereiten, indem man von einem Alkoxylamin ausgeht, nach den Methoden zur Bereitung der Carbylamine. Die sogenannte Isocyansäure ist, wie man weiss, hinlänglich bekannt (dieselbe ist als $O \equiv C \equiv N - H$ zu betrachten); dagegen hat man sich wenig mit Normalcyansäure und ihren Derivaten beschäftigt; doch besitzt die Wissenschaft die schönen Untersuchungen von Cloëz[1]) und A. W. Hofmann[2]).

Aus mehreren Ursachen ist es interessant zu wissen, ob Normalcyansäure in Form ihrer Ester bestehen kann. Anfangs versuchte ich

---

[1]) Compt. rend. 44, 482; Dict. Würtz: »ac. cyanique« pag. 1073.
[2]) Diese Berichte III, 271.

Metallverbindungen von Normalcyansäure darzustellen, kam indessen zu demselben Resultat[1]) wie vor Kurzem Bannow[2]), nämlich dass z. B. NCOK ebenso wenig beständig ist wie NCOH. Denn in demselben Augenblick, wo es sich, der Reaktion nach zu urtheilen, bildet, geht es in OCNK über. Nunmehr untersuchte ich die Einwirkung von Cyan auf Natriumcyanamid und von Cyan auf Cyanamid. Im ersten Fall bildete sich sogleich eine dunkelgefärbte Masse, und im zweiten Fall erhielt man weder in alkoholischer noch in ätherischer Lösung ein Additionsprodukt. (Hofmann[3]) machte gewiss unter ganz anderen Umständen seine Versuche.) Für die sogenannte Aethylverbindung von Normalcyansäure wendete ich statt Chlorcyan (wie Cloëz und Hofmann) Bromcyan an, das leicht in grösserem Quantum völlig rein zu bereiten ist. Der Aether wurde über Natrium gereinigt, einige Male (mit Alkohol B siehe später) liess ich ihn auch mit flüssigem Natriumamalgam stehen. Der Alkohol wurde über Natrium abdestillirt, war aber nach einmaliger Destillation nicht völlig rein (Alkohol A). Von dem Retorteinhalte wurde dann das bei 120—150° Uebergehende gesammelt (Alkohol B); eine Methode, welche zur Bereitung des absoluten Alkohols sehr geeignet scheint.

Das Natrium wurde in einem Gemenge von Alkohol (A) und Aether aufgelöst und aus einer Bürette Bromcyan in ätherischer Lösung zugesetzt.

Die Reaktion geht glatt von Statten, wobei man darauf zu achten hat, dass ein geringer Ueberschuss von Bromcyan sich vorfindet. Nach Filtration wurde das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und mit Wasser gewaschen, wobei der Körper von Cloëz als fast farblose Flüssigkeit zurückbleibt und beim Stehen allmählich fest wird. Beim Abpressen zwischen Filtrirpapier bleibt eine farblose, krystallisirte Masse zurück (P). Dieselbe setzt, aufgelöst in Alkohol, nach Zusatz von etwas Wasser unter den Exsiccator gestellt, nach kurzer Zeit eine Flüssigkeit ab, welche bald krystallisirt (C). Nach Auflösung von P in Alkohol und nach einem starken Zusatz von Wasser scheidet sich sofort ein flüssiger Körper ab, der im Winter gut ausgebildete Prismen gab, welche unter dem Exsiccator verwitterten (A).

Die Mutterlauge gab einen krystallisirten Körper, der seinen Glanz behielt (B).

Die Analyse ergab:

---

[1]) Versl. en Med. Kon. Akad. v. Wet. Afd Nat. 2de Recks. Deel XXI, p. 226.

[2]) Diese Berichte IV, 254; XIII, 226.

[3]) Lond. R. Soc. Proc. Vol. 11, 277.

	A.	B.	C.	3(N . C . O . C_9H_5) verlangt
Kohlenstoff	50.4	50.6	50.7	50.7 pCt.
Wasserstoff	7.4	7.4	7.1	7.0 »
Stickstoff	19.7	—	—	19.7 »

Alle diese Substanzen (Normal-Cyanursäureaethyläther) schmolzen bei etwa 29°. Mit Kalilauge entstand Cyanursäure.

Bei der Verwendung von Alkohol B wurden sämmtliche gläsernen Apparate vor dem Gebrauch getroeknet, dessen ungeachtet erhielt man ein flüssiges Produkt, welches, wie das mit Alkohol A erhaltene, gröfstentheils in Wasser löslich war. Nachdem es im Sommer zwei Monate unter dem Exsiccator gestanden hatte, ergaben die Analysen eines Produktes einer Bereitung (Körper von Cloëz):

	a.	b.	c.	x(NC . OC_2H_5) verlangt
Kohlenstoff	49.5	49.5	—	50.7 pCt.
Wasserstoff	7.1	7.2	—	7.2 »
Stickstoff	—	—	20.1	19.7 »

Sobald die Temperatur der Umgebung kälter war, schied sich Normal-Cyanursäureaethyl in grösserer Menge ab.

Sowohl dieses flüssige Produkt als auch seine Derivate werden näher untersucht.

Utrecht, 18. November 1881.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Détonation de l'acityléne, du cyanogéne et des combinaisons endothermiques en général von Berthelot (*Compt. rend.* 98, 613). Verfasser erinnert an den merkwürdigen Umstand, dass unter den Verbindungen mit grosser negativer Bildungswärme nur einzelne sich leicht explosiv zersetzen, während andere, wie z. B. Acetylen, Cyangas, Stickoxyd, bisher nicht zur Explosion gebracht werden konnten. Der Unterschied hängt nicht, wie man glauben könnte, mit der Grösse der Wärmeentwickelung oder mit der Temperaturerhöhung bei der eventuellen Zersetzung zusammen. Denn z. B. die Bildungswärme des Cyans (—74.5 Cal.), durch plötzliche Zerlegung in die Elemente frei gemacht, würde hinreichen um die Temperatur der Zersetzungsprodukte auf ca. 4000° zu bringen. Das Cyangas wird aber weder durch stärkstes Erhitzen, noch selbst durch den elektrischen Funken zu explosiver Zersetzung veranlasst. Das Chlormonoxyd dagegen, dessen Bildungswärme (—15.2 Cal.) nur etwa eine Temperatur von 1250° hervorbringen könnte, detonirt schon bei gelindem Erhitzen. — Die geringe Neigung zur Explosion wird auch nicht durch besondere Beständigkeit der betreffenden Verbindungen, oder durch die Fähigkeit derselben, sich aus den Elementen direkt wieder bilden zu können, bedingt. Denn das Cyangas wird durch wiederholte elektrische Entladungen langsam und vollständig in die Elemente zerlegt, und Arsenwasserstoff, der sich aus seinen Elementen unter Aufnahme von 36.5 Cal. pro Molekulargewicht bilden würde, zersetzt sich langsam und vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur; derselbe kann aber ebenfalls weder durch starkes Erhitzen noch durch den elektrischen Funken zu explosiver Zersetzung gebracht werden. — Es muss also in dem molekularen Bau solcher Stoffe ein Hinderniss liegen, welches die rasche Fortpflanzung der einmal begonnenen Zersetzung, die Explosionserscheinung verwehrt. — Hr. Berthelot weist darauf hin, dass auch bei den festen Körpern mit negativer Bildungswärme ähnliche Unterschiede bezüglich der Explosionsfähigkeit sich zeigen (z. B. Jodstickstoff verglichen mit dem Kaliumchlorat u. s. w.).

Nun weiss man, dass selbst der Dynamit durch einfaches Anzünden nicht zur Explosion gebracht wird, wohl aber durch die Detonation anderer Explosivstoffe, z. B. des Knallquecksilbers, und Berthelot wurde dadurch veranlasst, zu untersuchen, ob der gewaltige Explosionsstoss des Knallquecksilbers, der nach der Schätzung von Berthelot und Vieille einem Drucke von 40,000 kg pro Quadratcentimeter gleichkommen soll, auch bei den fraglichen Stoffen die Explosion herbeigeführt. Die angestellten Versuche und deren Ergebniss werden ausführlich beschrieben. Es ergab sich, dass in der That Acetylen, Cyangas und Arsenwasserstoff momentan und vollständig in ihre Elemente zerlegt werden, wenn man Knallquecksilber in diesen Gasen detoniren lässt. Auch das Stickoxyd wird unter diesen Umständen zerlegt; nur wird der Vorgang dadurch verwickelter, dass der frei werdende Sauerstoff das Kohlenoxyd, welches aus dem Knallquecksilber stammt, zu Kohlendioxyd verbrennt. Für das Stickoxydul hat Verfasser schon früher (*Ann. chim. phys.* (5) IV, 145) nachgewiesen, dass sich dasselbe durch starken, mechanischen Stoss in Stickstoff und Sauerstoff zersetzt. Horstmann.

Sur les limites de l'électrolyse von Berthelot (*Compt. rend.* 98, 661). Man pflegt bei der Elektrolyse häufig zwischen der primären Wirkung des elektrischen Stromes und den secundären Wirkungen der ausgeschiedenen Stoffe auf den Elektrolyten zu unterscheiden. Aber man konnte bisher nicht mit Sicherheit entscheiden, welcher Theil der beobachteten chemischen Vorgänge primär und welche sekundär zu Stande kommen. Hr. Berthelot hat nun einen interessanten Versuch zur Lösung dieser Frage gemacht. Er untersuchte, welche elektromotorischen Kräfte mindestens angewendet, d. h. welche Energiemengen durch die chemischen Processe der galvanischen Zelle in den Stromkreis mindestens übertragen werden müssen, um einen bestimmten elektrolytischen Vorgang eben hervorzurufen. Diese Energiemenge setzt er gleich dem Energieverbrauch bei der chemischen Arbeit des Stromes im Elektrolyten und schliesst daraus weiter auf die Natur der Vorgänge, die der Strom selbst bewirkt. — Als Elektricitätsquelle wurden angewendet: Zink-Platinelemente (mit verdünnter Schwefelsäure), die nach Berthelot's Annahme 19 Cal. in einen Stromkreis übertragen, während in einer darin eingeschalteten Zersetzungszelle 1 g Wasserstoff oder äquivalente Mengen anderer Stoffe abgeschieden werden; ferner Daniell'sche Elemente, von welchen 24.5 Cal., und Zink-Cadmiumelemente (jedes Metall in seinem eigenen Sulfat), von welchen 8 Cal. an den Stromkreis abgegeben wurden. Durch Combination mehrerer solcher Elemente kann die elektromotorische Kraft des Stromkreises hinreichend variirt werden, um in engen Grenzen zu erfahren, welche Energiemenge bei einem gegebenen Falle nothwendig ist und welche nicht mehr ausreicht. — Berthelot beobachtete z. B. dass die Zer-

setzung von Kaliumsulfat in Lösung zwischen Platindrahtelektroden bemerkbar wurde (durch Gasentwickelung) bei Anwendung von 2 Zinkplatin- und 2 Zinkcadmiumelementen (54 Cal.), aber nicht mehr mit 2 Zinkplatin- und 1 Zinkcadmiumelement (46 Cal.); oder in noch engeren Grenzen, dass noch Zersetzung stattfand mit 1 Daniell, 1 Zinkplatin- und ein Zinkcadmiumelement (51.5 Cal.), aber nicht mehr mit 2 Daniell-Elementen (49 Cal.). Der Strom verrichtet also eine chemische Arbeit, die zwischen 49 und 51.5 Cal. verbraucht. Dies kommt aber ziemlich genau der Wärmemenge gleich, welche frei werden würde, wenn man das gesammte Resultat der Elektrolyse des Kaliumsulfats wieder rückgängig machte: Neutralisation von Säure und Base ($\frac{1}{2} SO_4H_2$ aq, KOH aq) = 15.7 Cal. plus Vereinigung des abgeschiedenen Wasserstoffs und Sauerstoffs $\frac{1}{2}(H_2O)$ = 34.5, im ganzen 50.2 Cal. — Wenn nach der gewöhnlichen Annahme durch die primäre Wirkung des Stromes am negativen Pol Kalium abgeschieden würde, welches erst durch sekundäre Wirkung mit dem Wasser KOH und H bildete, und am positiven Pol verdünnte Schwefelsäure und Sauerstoff, so müssten von dem Strome 98 Cal. geliefert werden, was nach den angeführten Beobachtungen nicht möglich sein kann. — Nimmt man als positive Elektrode eine Kupferplatte, so bildet sich Kupfersulfat statt Sauerstoff, und es erfordert der gesammte Vorgang in der Zersetzungszelle nur noch 22 Cal. Dementsprechend genügt jetzt 1 Daniell (mit 24.5 Cal.) zur Zersetzung, aber nicht mehr 1 Zinkplatinelement (19 Cal.). — Mit einer Zinkplatte als positive Elektrode wird bei der Elektrolyse von Kaliumsulfat gebildet: Zinksulfat, Kalihydrat und Wasserstoff, wodurch im ganzen 3 Cal. frei würden. Der Vorgang vollzieht sich in der That ohne andere Energiequelle, sobald man die Elektroden direkt metallisch verbindet. — Besteht die negative Elektrode aus Quecksilber, so wird Kalium abgeschieden und es bildet sich Amalgam. Berücksichtigt man die Bildungswärme des Amalgams, so erfordert jetzt der gesammte chemische Vorgang in der Zelle eine Zufuhr von 72.3 Cal. und er findet in der That eben noch statt, wenn der Strom 73.5 Cal. (3 Daniell) zuführen kann. Mit 2 Daniell- und 1 Zinkplatinelement (68 Cal.) beobachtete Berthelot wohl noch Gasentwickelung, aber das Quecksilber enthielt kein Kalium mehr. — Bei allen diesen Beispielen findet also die elektrolytische Zersetzung statt, sobald der Strom diejenige Energiemenge zuführen kann, welche die Gesammtheit der chemischen Vorgänge erfordert. Ein Unterschied zwischen primären und sekundären Wirkungen, wie man sie bisher angenommen, zeigt sich nicht. Dieselbe Erfahrung wiederholte sich bei den anderen untersuchten Elektrolyten: Magnesium-, Zink-, Cadmium- und Kupfersulfat, Chlor-, Brom- und Jodkalium.

Horstmann.

Sur les combustion opérées par le bioxyde d'azote von Berthelot (*Compt. rend.* 98, 668). Verfasser versucht zu erklären, warum viele in Sauerstoff leicht brennbare Stoffe mit Stickoxyd durch eine Flamme oder den elektrischen Funken sich nicht entzünden lassen um fortzubrennen, obgleich die Verbrennung durch das Stickoxyd bekanntlich mehr Wärme liefert als durch den Sauerstoff.

Horstmann.

Theorie der übersättigten Salzlösungen von G. Marpmann (*Arch. Pharm.* 16, 354). Ueberkaltete Flüssigkeiten sollen durch intramolekulare Gasabsorption krystallisiren und die entstehenden Krystalle verdichtete Gase enthalten. Experimentelle Belege für diese und ähnliche Behauptungen soll eine ausführliche Abhandlung bringen.

Horstmann.

Ueber die isomeren Zustände der Haloidsalze von Berthelot (*Compt. rend.* 98, 870). Bei der Umwandlung der gelben Modifikation des Quecksilberjodids in die rothe Modifikation findet Verfasser eine Wärmeentwickelung von + 3 Cal. für HgJ_2. Bezüglich des Jodsilbers wiederholt Verfasser seine frühere Bemerkung, dass dasselbe als Niederschlag in einer wenig beständigen Modefikation entstehe und nachträglich in einen stabileren Zustand übergehe. Wenn man nämlich Silbernitrat in Jodkalium giesst (nicht umgekehrt), so werden im ganzen nach 2 Minuten 26.9 Cal. frei, und davon 21.1 schon in der ersten halben Minute; der Rest von 6.6 Cal. entwickelt sich erst nach und nach, und rührt nach Berthelot von der Veränderung des Zustandes her. — Auch aus dem Doppelsalze AgJ, $3KJ$, $\frac{1}{2}H_2O$ durch Wasser abgeschieden, scheint das Jodsilber nicht sogleich den stabilen Zustand anzunehmen, wie bei sofortigem Auflösen in Cyankalium zu erkennen ist. — Nach einigem Stehen ergeben jedoch die Niederschläge stets dieselbe Lösungswärme (in Jodkalium oder Cyankalium), wie auch das krystallisirte Jodsilber. Ein thermischer Unterschied zwischen dem stabilen, amorphen und dem krystallinischen Zustand lässt sich nicht erkennen. — Gleiches gilt auch für Chlor-, Brom- und Cyansilber. — An diese experimentellen Ergebnisse werden längere, sehr allgemeine Betrachtungen geknüpft.

Horstmann.

Untersuchungen über die Elektrolyse von Berthelot (*Compt. rend.* 98, 757). Fortsetzung der oben referirten Mittheilung über denselben Gegenstand. Die Beobachtungen beziehen sich auf Verbindungen, bei deren Elektrolyse etwas verwickeltere Erscheinungen auftreten. In Ferrosulfatlösung beobachtet man Anzeichen einer Zersetzung, wenn der elektrische Strom 32.5 Cal. zuführen kann. Es scheidet sich metallisches Eisen am negativen Pol ab, und am positiven Pol wird basisches Eisenoxydsalz gebildet. Diese chemischen Vorgänge erfordern nach Berthelot etwa 32—34 Cal., während bei der Entwickelung von freiem Sauerstoff 47 Cal. nöthig

wären. Durch die Oxydation des Ferrosulfates wird also die zur Zersetzung nöthige elektromotorische Kraft um den Betrag der dabei entbundenen Wärme vermindert. Bei grösseren elektromotorischen Kräften erscheint neben den früheren Zersetzungsprodukten Wasserstoff und Sauerstoff. — Bei Manganosulfat wird Zersetzung zuerst wahrgenommen bei Zufuhr von 38 Cal. Die Produkte sind Wasserstoff am negativen und Mangandioxyd (neben freier Säure) am positiven Pol, zu deren Bildung 37 Cal. erforderlich sind. — Verstärkt man die elektomotorische Kraft bis auf 62.5 Cal. und mehr, so erscheint neben den früheren Zersetzungsprodukten metallisches Mangan und Sauerstoff, zu deren Bildung nach thermochemischen Daten 60.5 Cal. nothwendig sind. — Aehnliche Versuche mit Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat und Kaliumacetat gaben zwar nicht gleich deutliche Resultate wegen störender Polarisationserscheinungen, doch bestätigten sie im Allgemeinen die früheren Schlüsse. Eine elektrolytische Zersetzung geht vor sich, sobald die dazu nöthige Energiemenge von dem elektrischen Strom zugeführt werden kann. Die erforderliche Energiemenge wird aber nicht durch einen sog. primären Vorgang allein bestimmt, sondern durch die Summe aller chemischen Vorgänge in der Zersetzungszelle. Daher wechselt auch die Natur dieser Vorgänge mit der Grösse der elektromotorischen Kraft. Horstmann.

Ueber die specifische Wärme der Gase bei hoher Temperatur von Mallard Le Chatelier (*Compt. rend.* 98, 1014). Die Verfasser finden die specifische Wärme bei constantem Volum bezogen auf das Molekulargewicht bei Temperaturen gegen 2000°

für Kohlensäure 12.6 } gewöhnliche Wärmeeinheiten,
für Wasserdampf 11.5 }

d. i. für beide Gase etwa doppelt so viel, als nach den bisherigen Beobachtungen unter 200°; die specifischen Wärmen von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd seien auch gegen 2000° noch untereinander gleich, doch um etwa die Hälfte grösser als unter 200°. — Die Resultate, die nur als Annäherungen betrachtet werden können, stützen sich auf Messungen des Drucks in detonirenden Gasgemischen mittelst eines Metallmanometers. Einzelheiten der Apparate und der Beobachtungsmethode sind schon in einer vorhergehenden Note derselben Verfasser (*Ueber die Abkühlungsgeschwindigkeit der Gase bei hohen Temperaturen*, *Comp. rend.* 93, 962) beschrieben. Horstmann.

Chemische Affinitätsbestimmungen von W. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 486). Zwischen Salzsäure, Chlorcalcium und Oxalsäure in Lösung über Calciumoxalat stellt sich ein chemisches Gleichgewicht her, welches nach dem von Guldberg und Waage aufgestellten Massenwirkungsgesetz bei wechselnden relativen Mengen der reagirenden Stoffe eintreten soll, wenn

$$\frac{\text{Oxalsäure} \times \text{Chlorcalcium}}{\text{Salzsäure}} = \text{Const.}$$

(wobei die Namen der Stoffe zugleich ihre relative Menge in Aequivalentgewicht bezeichnen). Nach ausführlichen Versuchen Ostwald's bei verschiedenen Verdünnungen und Temperaturen, und auch mit Salpetersäure statt Salzsäure, fand sich diese Relation nicht bestätigt. Das Produkt, welches constant sein sollte, nimmt regelmässig ab, wenn man die relativen Mengen der Oxalsäure oder des Chlorcalciums gegenüber der anderen Säure vergrössert, und zwar bewirken äquivalente Mengen der beiden Stoffe gleich starke Abnahme. — Eine befriedigende Erklärung der Erscheinung, die das Guldberg-Waage'sche Gesetz aufrecht zu halten gestattet hätte, ist dem Verfasser bisher nicht bekannt geworden. Horstmann.

Antwort auf eine Notiz von Isambert über Ammoniumcarbonat von Engel und Moitessier (*Compt. rend.* 98, 899). Wie in diesen *Berichten* XIV, 2678 in einem Referat mitgetheilt worden ist, hat Hr. Isambert das von den Verfassern aufgestellte Gesetz (dass bei Verbindungen, welche Dissociation erleiden, letztere nicht mehr eintritt, wenn die Tension eines der Bestandtheile der Verbindung, durch Zusatz im Ueberschusse, grösser wird als die Spannung der Verbindung selbst für die betreffende Temperatur) als nicht zutreffend bezeichnet. Verfasser erwidern darauf, dass die Tensionsmessungen des Hrn. Isambert (Ammoniumcarbonat + Kohlensäure oder + Ammoniak) falsch sind, weil die Messungen desselben Forschers für das Ammoniumcarbonat allein ausserordentlich stark (um 100 mm und darüber) abweichen von den unter einander stimmenden Messungen von Naumann und Horstmann, dass ferner bei der von Isambert befolgten Methode ein Gleichgewichtszustand erst nach mehreren Tagen eintritt und dass weitere Complicationen dann entstehen, wenn die Bestandtheile einer sich dissociirenden Verbindung in mehreren Verhältnissen mit einander sich zu verbinden vermögen. Pinner.

Ueber die Zersetzung der ameisensauren Salze bei Gegenwart von Wasser von J. Riban (*Compt. rend.* 98, 1023). Hr. Riban hat in evacuirten Röhren ameisensaure Salze in verdünnter Lösung auf 175° erhitzt und die dabei entstandenen Gase, die frei gewordene Säure u. s. w. untersucht. Zunächst wurde freie Ameisensäure in 2procentiger Lösung auf 175° 24 Stunden lang erhitzt. Hierbei entstanden 0.35 ccm CO_2, 0.39 ccm H und 1.18 ccm CO, so dass also bei der freien Säure die Zersetzung nur in geringem Maasse stattfindet und zwar zum Theil in gleiche Volume CO_2 und H, zum Theil in CO und H_2O. Bei der Untersuchung der Salze wurden folgende Resultate erhalten:

	K-Salz	Na-Salz	NH_4-Salz	Ba-Salz	Ca-Salz	Mg-Salz	Mn-Salz	FeO-Salz	Co-Salz	Ni-Salz	Zn-Salz	SnO-Salz	Pb-Salz	Cu-Salz	Hg_2O-Salz	Ag-Salz
Zeitdauer der Erhitzung	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	41h ccm	75h ccm	72h ccm	98h ccm	96h ccm
CO_2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.2	1.1	30.9	68.9	90.0	52.3	31.9	91.6	26.3	42.5
H	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.3	0.3	1.3	27.4	24.0	105.5	52.7	72.3	48.7	0.5	19.3
CO	0.0	0.0	4.4	0.0	1.7	3.1	0.7	1.7	1.9	4.7	1.6	1.0	?	0.0	0.5	0.2

Bei den Salzen der fixen Alkalien und des Baryts findet demnach gar keine Zersetzung statt, beim Ammoniumsalz findet sich die unter den Gasen fehlende Kohlensäure als Carbonat, bei den Salzen der Magnesiumgruppe, bei denen Zersetzung eintritt, entstehen zugleich die Oxyde, beim Mangansalz weisses Manganoxydul, beim Eisensalz zum Theil schwarzes Oxydoxydul, beim Kobalt- und Nickelsalz entstehen neben den Oxyden zugleich die Metalle, daher die zu kleine Menge Wasserstoff, welche bei den Gasen bleibt, während beim Zink neben dem Oxyd eine kleine Menge krystallisirten, basischen Carbonats sich bildet. Beim Bleisalz endlich findet sich das Blei in Form von in orthorhombischen Prismen krystallisirtem, neutralem Carbonat vor.

Pinner.

Verflüssigung und Kälte, erzeugt durch gegenseitige Einwirkung fester Körper von Miss Evelyn M. Walton (*Philos. Magazin* 12. 290). Verfasserin bestimmte die Temperaturerniedrigung, welche beim Mischen und der Verflüssigung fester, wasserhaltiger Salze entsteht:

			Anfangs-Temp.	niedrigste Temp.	Temperatur-erniedrigung
$Pb(NO_3)_2$	mit	$Na_2CO_3 . 10H_2O$	19	—17	36° C.
»	»	»	0	—17	17
$Ba(NO_3)_2$	»	»	21.3	—13.7	35
»	»	»	—1	—17	16
$Al_2(NO_3)_6 . 18H_2O$	»	»	14	—18	32
»	»	»	—4	—18	14
$Cu(NO_3)_2 6H_2O$	»	»	16.5	—18	34.5
»	»	»	—2	—15	13

Die erreichbare niedrigste Temperatur zeigte sich also bei dieser Reihe unabhängig von der Anfangstemperatur. Die Verfasserin beobachtete, dass bei sehr niedriger Temperatur (etwa —20° C.) ein

kohlensaures Eisenoxyd in flüssigem Zustande bestehe; die tiefrothe Lösung giebt, sowie die Temperatur sich erhöht, eine stürmische Entwicklung von Kohlensäure unter Ausscheidung unlöslichen Eisenoxydes. Eine andere Beobachtung, dass eine Mischung von Silbernitrat mit Quecksilberchlorid beim Zusammenreiben merklich weich — halbflüssig — wird, deutet die Verfasserin auf die Bildung eines bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, wasserfreien Quecksilberoxydnitrates; (während eine leichtflüssige Mischung der beiden Salze vorliegt. D. Ref.) Schertel.

Anorganische Chemie.

Zersetzung des Wasserdampfes durch elektrische Entladungen von Dehérain und Maquenne (*Compt. rend.* **98**, 895); **Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff durch elektrische Entladungen** von denselben (*Compt. rend.* **98**, 965). Da die Feuchtigkeit die Natur der elektrischen Entladung stark verändert, haben Verfasser die Wirkung dunkler Entladungen schwacher Ströme sowohl auf Wasserdampf als auch auf feuchtes Knallgas studirt und gefunden, dass derselbe Strom einerseits Wasser zu zersetzen, andererseits Wasserstoff mit Sauerstoff zur Verbindung zu bringen im Stande ist. Lässt man einen Induktionsstrom, der unter Normaldruck Funken von 5—25 mm, im Vacuum aber die bekannten Lichtbüschel giebt, in Form dunkler Entladungen durch feuchte, evacuirte Röhren längere Zeit hindurchgehen, so entsteht Knallgas. Dagegen beobachtet man beim Durchgang desselben Stromes durch mit feuchtem Knallgas gefüllte Röhren zunächst eine Verminderung des Drucks in den Röhren, bis nach längerer oder kürzerer Zeit Explosion eintritt. — In einer dritten Notiz (*Compt. rend.* **98**, 1021) theilen dieselben Forscher mit, dass beim Durchgang solcher elektrischer Ströme durch feuchten Stickstoff Wasserzersetzung eintritt, der freiwerdende Sauerstoff sich aber mit dem Stickstoff zu Salpetersäure vereinigt. Planer.

Ueber die Löslichkeit der Sulfate des Baryts und des Strontians in concentrirter Schwefelsäure von Eug. Varenne und Pauleau (*Compt. rend.* **98**, 1016). Durch Zusatz concentrirter (91procentiger) Schwefelsäure zu einer 5procentigen Lösung von Baryumchlorid und Baryumnitrat, bis der entstandene Niederschlag verschwunden war, oder umgekehrt durch Zusatz der Barytsalzlösung zur Schwefelsäure bis zum Eintreten einer bleibenden Trübung, haben die Verfasser die Löslichkeit des Baryumsulfats in Schwefelsäure zu be-

stimmen gesucht und gefunden, dass 1 g Barymsulfat, aus dem Nitrat dargestellt, 1519 g H_2SO_4 braucht, dagegen, aus dem Chlorid dargestellt, 3153 g, so dass die kleine Menge freier Salpetersäure die Löslichkeit des Sulfats in Schwefelsäure sehr stark beeinflusst. Das Strontiumsulfat (aus Strontiumchlorid) löste sich in 1256 g der 91 procentigen Schwefelsäure.

Pisner.

Weitere Versuche über das Atomgewicht des Antimons von Josiah Parsons Cooke (*Chem. News* 44, 245). (Siehe *diese Berichte* XIII, 951; 1132.) Aus Antimontribromid, durch wiederholte Destillation und zweimalige Sublimation in einem Strome trockener Kohlensäure in feinen, seideglänzenden, völlig farblosen und beim Aufbewahren unveränderlichen Nadeln erhalten, wurde durch Fällung mittels Silbernitrat und Wägung des entstandenen Silberbromides der Bromgehalt ermittelt. Fünf Bestimmungen ergaben Brommengen, welche zwischen 66.652 pCt. und 66.685 pCt. schwankten und im Mittel 66.6679 aufwiesen. Fünf weitere Brombestimmungen, volumetrisch mit Silberlösungen ausgeführt, ergaben im Mittel 66.6651 pCt. Für das Atomgewicht des Antimons = 120 werden 66.6666 pCt. Brom erfordert, wenn Ag = 108 und Br = 80 angenommen werden.

Schertel.

Revision des Atomgewichtes des Cadmiums von Oliver W. Huntington, **mitgetheilt aus dem Laboratorium des Harvard College** von Josiah Parsons Cooke (*Chem. News* 44, 268). Zur Bestimmung des Atomgewichtes von Cadmium wurden die beim Antimon beschriebenen Methoden angewendet. Das Cadmiumbromid war durch Sublimation in sehr glänzenden, tafelförmigen Krystallen mit nur einer optischen Axe normal zur ausgebreiteten Fläche erhalten worden. Durch Wägung des gefällten Bromsilbers wurde das Atomgewicht = 112.31 (im Mittel von acht Bestimmungen, welche zwischen 112.26 und 112.34 schwankten), durch Bestimmung des zur Fällung nöthigen Silbers = 112.32 (aus acht Werthen, zwischen 112.26 und 112.39) gefunden, wobei Silber = 108 und Brom = 80 angenommen wurden.

Schertel.

Siedepunkt des Antimonjodides und eine neue Form des Luftthermometers von W. Z. Bennett; **mitgetheilt aus dem Laboratorium des Harvard College** von Josiah Parsons Cooke (*Chem. News* 44, 255). Der Siedepunkt des Antimontrijodides wurde in drei Bestimmungen zwischen 400.4° und 400.9° C gefunden für normalen Luftdruck. Die mitgetheilte Form des hierbei angewendeten Differentiallufthermometers mag in dem Originale nachgesehen werden.

Schertel.

Ueber die Veränderlichkeit der Lösungen unterschwefligsaurer Salze von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. News* 44, 1150). Mehrere, ein Jahr hindurch und länger fortgesetzte Versuchs-

reihen über die Veränderungen, welche Lösungen von unterschwefligsaurem Kali oder Natron (etwa $^1/_{10}$ normal) beim Aufbewahren erleiden, haben ergeben, dass die Lösung des Natronsalzes dem Kalisalze vorzuziehen ist und dass der Zusatz einer geringen Menge von Kalihydrat die Beständigkeit erhöht, der bisher empfohlene Zusatz von kohlensaurem Ammon dagegen die Haltbarkeit entschieden beeinträchtigt. Schertel.

Organische Chemie.

Zur Kenntniss der Opiansäure von O. Prinz (*Journ. pr. Chem.* N. F. **24**, 353). Beim Lösen von Opiansäure in dem gleichen Gewicht Salpetersäurehydrat bildet sich in vorwiegender Menge Nitroopiansäure. Dieselbe erscheint, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in hellgelben, glänzenden Prismen; sie schmilzt bei 166°. Ihre gut krystallisirten Salze sind in Wasser leicht löslich. Der Aethyläther schmilzt bei 96°. Dampft man die wässrigen Mutterlaugen dieser Säure stark ein, übersättigt mit Ammoniak und fügt Chlorbaryumlösung hinzu, so fällt das Barytsalz der Nitrohemipinsäure in Nadeln aus. Die freie Säure krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, von dem sie bei 105° nur die Hälfte, die andere Hälfte aber erst bei der Temperatur des Schmelzens (155°) abgiebt. In ganz geringer Menge entsteht neben den beiden eben erwähnten Säuren ein im Wasser unlöslicher Körper von der Formel $C_{10}H_{10}NO_6$; er schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 252°. Wird die Nitroopiansäure mit Zinnchlorür und Salzsäure gekocht, so scheiden sich bald weisse Nadeln von Azoopiansäure, $C_{20}H_{18}N_2O_{10}$, (Schmelzp. 184°) aus. Schwefelammonium bewirkt dieselbe Reduktion. Beim Kochen der Azosäure mit überschüssigem Barytwasser scheidet sich ein glänzendes Pulver aus; es ist nach der Analyse das Barytsalz der Amidohemipinsäure, aus der Azoopiansäure durch Wasseraufnahme entstanden, wobei die Formylgruppe zur Carboxylgruppe geworden wäre. Die Abscheidung der freien Säure gelingt nicht. Trägt man in eine Lösung der Opiansäure in heisser, concentrirter Salzsäure allmählich chlorsaures Kali ein, so scheidet sich die Monochloropiansäure in Flocken aus. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet sie weisse Nadeln (Schmelzp. 210°). Bei Anwendung grösserer Mengen chlorsauren Kalis entsteht Dichloropiansäure und Chloranil. Bromwasser bewirkt die Bildung eines Gemenges von krystallinischen Substitutionsprodukten. Wird die aus der Opiansäure mittels Salzsäure schon von

Matthiessen und Foster (*Ann. Chem.* Suppl. 1, 2, 5 und 7) gewonnene Methylnoropiansäure, in concentrirter Salzsäure gelöst n der Kälte mit chlorsaurem Kali versetzt, so scheidet sich Monochlormethylnoropiansäure aus. Sie erscheint aus heissem Wasser umkrystallisirt in glänzenden, bei 206° schmelzenden Nadeln. Phosphorpentachlorid wirkt schon in der Kälte auf Opiansäure ein. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids bleibt eine starre, nicht krystallisirbare Masse. In ätherischer Lösung mit Zink und Salzsäure versetzt, liefert dieselbe ein Redaktionsprodukt, welches nicht der erwartete Aldehyd der Opiansäure, sondern Meconin zu sein scheint, wenn auch die Krystallform eine andere ist und der Schmelzpunkt einige Grade tiefer gefunden wurde. Die Nitro-, Chlor- und Bromverbindungen der beiden Körper sind identisch. Schotten.

Trichlorchinonchlorimid und seine Umsetzungen von R. Schmitt und M. Andresen (*Journ. pr. Chem.* N. F. **24**, 426). Trichlor-*p*-amidophenol bildet sich, wie schon *diese Berichte* XIV, 1405 erwähnt, wenn ein Chlorstrom in rauchende Salzsäure geleitet wird, welche feingepulvertes, salzsaures *p*-Amidophenol suspendirt enthält. Auf 50 g des Salzes werden zweckmässig 2—2½ L Salzsäure angewendet und das Gefäss fortwährend umgeschüttelt. Gegen Ende der Reaktion erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Eine Probe davon, in Wasser gelöst, mit Chlorkalk behandelt, darf keine Emulsion geben; vielmehr müssen sich aus klarer Lösung sofort Flocken von Trichlorchinonchlorimid ausscheiden. Dass bei der soeben beschriebenen Darstellungsweise das Chlor nicht den Ammoniakrest, sondern den aromatischen Kern angreift, während bei der Chlorirung in wässriger Lösung Chinonchlorimid entsteht, rührt daher, dass das Chlorimid, wie auch R. Hirsch (*diese Berichte* XIII, 903) gezeigt hat, durch rauchende Salzsäure sofort in gechlortes Amidophenol verwandelt wird. Zur Darstellung des freien Trichloramidophenols wird die grösste Menge der Salzsäure auf dem Wasserbade verjagt und aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes die freie Base durch Natriumcarbonat gefällt. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 159° schmelzen. Ihre Salze zersetzen sich sowohl beim Kochen mit Wasser, als auch beim Erhitzen für sich allein, unter Abscheidung resp. Sublimation der freien Base. Um das Trichlorchinonchlorimid zu gewinnen, wird die schwachsaure Lösung des salzsauren Trichloramidophenols mit Chlorkalklösung versetzt, bis die grünviolette Färbung verschwunden ist. Das zunächst in Flocken ausgeschiedene Chlorimid lässt sich aus heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt liegt bei 118°. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Trichlorchinonchlorimid mit der 3 Aequivalenten entsprechenden Menge Anilin, so scheiden sich bald gelbe, schillernde Blättchen von Dichlorchinon-

dianilid aus. Daneben ist salzsaures Anilin und Salmiak entstanden. Das Dianilid wird aus heissem Benzol umkrystallisirt; es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Aether. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tiefblauer Farbe. Wie das Anilin wirkt das Orthoamidophenetol; es entsteht das Dichlorchinondi-*o*-oxäthylanilid, $C_6Cl_2O_2(NHC_6H_4OC_2H_5)_2$. Dieselben Produkte bilden sich bei der Einwirkung des Anilins und Amidophenetols auf Trichlorchinon. Die Verfasser werden den Verlauf dieser Reaktionen noch weiter studiren. Wird zu einer erwärmten alkoholischen Lösung von Trichlorchinonchlorimid (1 Molekül) Dimethylanilin (2 Moleküle) gefügt, so färbt sich die Flüssigkeit tiefblau und bald scheiden sich zolllange, goldgrünschimmernde Nadeln von Trichlorchinondimethylanilenimid aus, entstanden durch Substitution des am Stickstoff hängenden Chloratoms durch Dimethylanilen, $C_6Cl_3H\begin{cases}O\\ \vdots\\ N.C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$.

Es ist fast unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, leicht in Aether, Benzol und Chloroform. Bei der Reduktion mit Schwefelammon liefert es ein Trichloramidophenol, in welchem ein Amidwasserstoff durch Dimethylanilen ersetzt ist; bei der Reduktion mit schwefliger Säure neben diesem Phenol dessen Sulfosäure. Man trennt die beiden Körper, indem man die ammoniakalische Lösung erhitzt. Hierbei scheidet sich zuerst das Phenol ab, erst bei weiterem Erhitzen die Sulfosäure. Das Trichlordimethylanilenamidophenol. $C_6Cl_3H\begin{cases}OH\\ \vdots\\ NHC_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$, ist eine Leukobase, die sich an der Luft und bei Einwirkung anderer Oxydationsmittel leicht in den Farbstoff, aus dem sie entstanden, zurückverwandelt. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt sie bei 138°. Mit Salzsäure und Schwefelsäure bildet sie gutkrystallisirte, in Wasser ziemlich schwierig lösliche Salze. Die Sulfosäure krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen; sie bildet ein in kaltem Wasser schwierig lösliches Baryumsalz. Schotten.

Beitrag zur Kenntniss der Diazophenole von C. Böhmer (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24. 449). Bromwasser fällt aus der Lösung irgend eines Paradiazophenolsalzes einen gelben Niederschlag von *p*-Diazodibromphenol. Dasselbe entsteht auch beim Kochen des salpetersauren Diazophenols mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, und zwar nach folgender Gleichung:

$$6C_6H_4\begin{cases}OH\\ N_2.NO_3\end{cases} + 9HBr = 3C_6H_2Br_2\begin{cases}O\\ \vdots\\ N\end{cases}N + 3C_6H_4\begin{cases}OH\\ N_2.Br\end{cases} + 3NO_2 + 3NO + 9H_2O.$$

Das *p*-Diazodibromphenol lässt sich aus heissem Wasser und Weingeist umkrystallisiren; mit Säuren bildet es krystallinische Salze; beim Erhitzen auf 137° verpufft es. Am Licht färbt es sich bald dunkel, bei Lichtabschluss ist es dagegen sehr beständig. Während die Paraverbindung in der berechneten Menge entsteht, entweicht bei der Einwirkung von Bromwasser auf salzsaures o-Diazophenol Stickstoff. Löst man das harzige Reaktionsprodukt in heisser, rauchender Salzsäure, filtrirt durch Asbest und verdünnt mit Wasser, so scheidet sich das *o*-Diazodibromphenol krystallinisch aus. Es ist gegen Agentien weniger beständig als die Paraverbindung. Die letztere geht beim Kochen mit Chlorcalciumlösung theilweise in Dibromhydrochinon über, welches durch Eisenchlorid und Salzsäure zu dem bei 76° schmelzenden, sublimirbaren Dibromchinon oxydirt wird. Hat man *p*-Diazodibromphenol in Natriumbisulfitlösung unter Erwärmen aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Natriumsalz der Diazodibromphenolsulfosäure mit 2 Molekülen Wasser aus. Es lässt sich aus Wasser umkrystallisiren. Aus wässrigen Lösungen fällen Chlorbaryum und Silbernitrat die ebenfalls gut krystallisirten resp. Baryum- und Silbersalze. Die entsprechenden Verbindungen des *o*-Diazodibromphenols sind weniger gut krystallisirt. Bei der Reduktion des *p*-Diazodibromphenols mit Zinn und Salzsäure bildet sich Salmiak und salzsaures *p*-Amidodibromphenol. Aus der Lösung des letzteren scheidet Natriumcarbonat das Phenol in Nadeln aus, die bei 178° schmelzen. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure geht es in ein Diazodibromphenol über, welches mit dem Ausgangsprodukt nicht identisch ist. Wird das *p*-Diazodibromphenol mit Zinkstaub und Eisessig erwärmt, so reducirt die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung; es gelang aber nicht, das Hydrazin zu isoliren. — Ein durch Kochen von schwefelsaurem Diazophenol mit Bromwasserstoffsäure erhaltenes Oel hält der Verfasser für Phenolbromphenyläther, $C_{12} H_9 Br O_2$.

Schotten.

Ueber Dibrom- und Tribrom-*o*-amidophenetol und einige Derivate derselben von R. Möhlau und P. Oehmichen (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 476). Brom wirkt auf eine zum Sieden erhitzte Lösung von Orthoamidophenetol unter Bildung des bei 52.5° schmelzenden Dibromorthoamidophenetols, sowohl wenn man 1, als wenn man 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül Phenetol rechnet. Bei Anwendung von 3 Aequivalenten Brom entsteht das bei 77° schmelzende Tribrom-*o*-amidophenetol. Das letztere zersetzt sich beim Erhitzen unter Abgabe von Bromwasserstoffsäure. Es lässt sich annehmen, dass das in der sogenannten Metastellung zur Amidgruppe stehende Bromatom eine grössere Beweglichkeit besitzt, als die übrigen. Das Orthotoluidin bildet nach den Versuchen der Verfasser und denen von Nevile und Winther (*diese Berichte* XIII, 965) überhaupt kein

Tribromderivat; das Brom tritt nur in die Para- und Orthostellung. — Das Di- wie das Tribromamidophenetol liefern, in Alkohol suspendirt mit salpetriger Säure behandelt, gut krystallisirte salpetersaure Dibrom- resp. Tribromdiazophenetole. Diese gehen aber beim Kochen mit Wasser nicht in Derivate des Brenzkatechins über, sondern (analog dem von Wroblewsky [*diese Berichte* VII, 1061 und *Ann. Chem.* 168, 158 u. 190] untersuchten gebromten Diazobenzol und Diazotoluol), in das bei 268° siedende Dibromphenetol und das bei 72.5° schmelzende Tribromphenetol. Schotten.

Ueber die Zersetzung des Traubenzuckers und der Harnsäure durch Alkalien bei der Brüttemperatur von M. Nencki u. N. Sieber (*Journ. pr. Chem.* N. F. 24, 498). Wenn Traubenzucker mit dem zehnfachen Gewicht an Wasser und dem doppelten an Kalihydrat 24 Stunden lang einer Temperatur von 35 — 40° ausgesetzt wird, so geht er fast zur Hälfte in Gährungsmilchsäure über. Daneben entsteht eine in Aether unlösliche, in Alkohol lösliche, nicht näher untersuchte Säure. Der Zucker ist nach der angegebenen Zeit fast vollständig verschwunden. In verdünnteren Lösungen und bei relativ geringerem Alkaligehalt verläuft die Reaktion viel langsamer. Wie Kalihydrat wirkt Natronhydrat, Tetramethylammoniumoxyd und Neurin; unwirksam sind dagegen Ammoniak, kohlensaure Alkalien, Kreatinin und Guanidin. (Bezüglich der Phosphorescenz (Radziszewsky, *Ann. Chem.* 203, 305) verhält sich nach den Versuchen der Verfasser Guanidin wie die fixen Alkalien. Lophin leuchtet in alkoholischer Guanidinlösung genau wie in alkoholischer Kalilösung.) Milchzucker und Maltose sind widerstandsfähiger gegen Alkalien, liefern aber auch Milchsäure; Rohrzucker, Mannit und Inosit werden nicht verändert; ebensowenig Glycerin, Stearinsäure, Oelsäure, Weinsäure und Milchsäure. Proteïnsubstanzen gehen bei tagelanger Digestion mit verdünnten Alkalilösungen in peptonartige Körper über. Bildung von Leucin, Glycocoll oder Tyrosin findet dabei nicht statt. Harnsäure bildet wie schon Strecker gezeigt hat zunächst durch gleichzeitige Hydratation und Oxydation Uroxansäure, bei längerer Digestion deren Spaltungsprodukte: Kohlensäure, Harnstoff und Glyoxalharnstoff und schliesslich kohlensaures und oxalsaures Ammoniak. Welche Rolle der atmosphärische Sauerstoff bei den erwähnten Umsetzungen spielt, soll durch besondere Versuche ermittelt werden.

Schotten.

Chemische Studien über das Pflanzenskelett von E. Fremy und Urbain (*Compt. rend.* 98, 926). In der vorliegenden Abhandlung, welche die Fortsetzung der zahlreichen Untersuchungen von Fremy über denselben Gegenstand bildet, werden die Mengenverhältnisse der im Skelett verschiedener Pflanzen enthaltenen, durch Fremy von einander unterschiedenen Stoffe, nämlich der Pectose (und deren Derivate),

der Cellulose, Paracellulose, Metacellulose, der Vasculose und Cutose, mitgetheilt. Die Bestimmungsmethoden ergeben sich aus folgenden Eigenschaften dieser Stoffe: Die Pectose wird durch Alkalicarbonate gelöst und durch Salzsäure als gelatinöser, unlöslicher Niederschlag gefällt. Die Cellulose sammt ihren Isomeren löst sich ohne Färbung in concentrirter Schwefelsäure, aber die drei Verbindungen unterscheiden sich in der Art, dass die Cellulose in ammoniakalischer Kupferoxydlösung sich sofort auflöst, die Paracellulose erst nach der Behandlung mit Säuren sich darin löst, die Metacellulose auch dann in diesem Reagens unlöslich ist, sich aber schnell in Salpetersäure und in unterchlorigsauren Salzen löst. Die Vasculose, der Hauptbestandtheil der Gefässe, welcher die Fasern und Zellen unter einander verbindet, ist auch nach Behandlung mit Säuren unlöslich in ammoniakalischer Kupferoxydlösung, wiedersteht lange Zeit der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, wird aber durch Oxydationsmittel, wie durch Chlor, Hypochlorite, Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat schnell angegriffen und in harzige, in Alkalien lösliche Stoffe übergeführt; ebenso wird sie von caustischen Alkalien in der Hitze und unter Druck gelöst, worauf die Papierbereitung aus Holz und Stroh beruht. Endlich unterscheidet sich die Cutose, die durchsichtige Membran, welche die an der Luft befindlichen Organe der Pflanzen bekleidet, von der Vasculose, mit der sie sonst alle Eigenschaften theilt, dadurch, dass sie schon bei gewöhnlichem Druck von verdünnten Alkalien gelöst wird. Alle Theile der Pflanze, das Holz, die Blätter, Blüthen, Früchte etc. wurden der Untersuchung unterworfen. Gefunden wurden im Holz des Stammes

der Pappel	18	Vasculose,	64	Cellulose	und	Paracellulose
der Eiche	28	»	53	»	»	»
des Buchsbaums . .	34	»	28	»	»	»
des Ebenholzbaumes .	35	»	20	»	»	»
des Guajacs	36	»	21	»	»	»
des Eisenholzbaumes .	40	»	27	»	»	»

Es nimmt also mit der Härte und Dichte des Holzes der Gehalt an Vasculose zu. Im Parenchym des Hollundermarks wurden gefunden 37 Cellulose, 38 Paracellulose, 25 Vasculose; im Korkholz, in Säuren und Alkalien lösliche Stoffe 5 pCt., Cellulose und Paracellulose 12 pCt., Cutose 43, Vasculose 29 pCt. (die beiden letzteren sind das Suberin von Chevreul). In den Blättern des Epheus wurden gefunden: Wasser und in neutralen Lösungsmitteln lösliche Stoffe 707.7 Theile, Parenchym, aus Cellulose und Pectose bestehend 240 Theile, Fasern und Gefässe, aus Vasculose und Paracellulose bestehend 17.3 Theile, Epidermis, aus Cutose und Paracellulose bestehend 35.0 Theile. In den Blumenblättern der Dahlia wurden gefunden: Wasser und

lösliche Stoffe 961.30 Theile, Parenchym (Cellulose und Pectose) 31.63 Theile, Vasculose 1.20 Theile, Paracellulose 2.27 Theile, Cutose 3.60 Theile. Bei den meisten Früchten, wie z. B. bei Aepfeln und Birnen, besteht das Epicarpium aus drei Membranen, von denen die oberste aus Cutose, die mittlere aus Vasculose, die innere aus Paracellulose gebildet wird; das Endocarp gleicht in seiner Zusammensetzung dem Holz und ist um so härter, je mehr Vasculose es enthält. So wurden gefunden

in den Wallnussschalen	.	44	Vasculose,	25	Cellulose u.	Paracellulose
» » Haselnussschalen	.	50	»	31	» »	»
» » Cocosnussschalen	.	58	»	25	» »	»
» » Aprikosenkernen	.	60	»	26	» »	»
» » Bankulnüssen	.	62	»	14	» »	»

Das Mesocarpium der Früchte besteht hauptsächlich aus Cellulose, oft begleitet von Pectose, die Gefässe des Mesocarps hauptsächlich aus Vasculose, die steinigen Concremente des Mesocarps in den Birnen aus einem Gemenge von Vasculose und Cellulose. Das Perisperm der Samen besteht nach Entfernung des Stärkemehls, des Fettes und der stickstoffhaltigen Substanzen fast ausschliesslich aus Cellulose, die Testa aus einem Gemenge von Cutose, Cellulose und Paracellulose. Im Gewebe der Pilze finden sich beträchtliche Mengen von Metacellulose. Pfeffer.

Analytische Chemie.

Bestimmung des Kupfers auf elektrolytischem Wege und die Bildung und Zusammensetzung des sogenannten allotropischen Kupfers von J. B. Mackintosh (*Chem. News* 44, 279). Wird eine von Säureüberschuss befreite Lösung von salpetersaurem Kupfer mit etwa 5 Tropfen concentrirter Citronensäure oder Weinsäure versetzt und elektrolysirt, so erhält man einen sehr hellfarbigen schönen Niederschlag, welcher jedoch so spröde ist, dass er, von der Elektrode abgelöst, im Achatmörser leicht zu feinstem Pulver zerrieben werden kann; das Gewicht desselben beträgt 1—2 pCt. mehr, als das eines aus entsprechender Menge Sulfat erhaltenen. Ansehen und Sprödigkeit liessen vermuthen, dass derselbe mit dem von Schützenberger (*diese Berichte* XII, 277), durch Elektrolyse von Kupferacetat erhaltenen Niederschlage identisch sei. 1 g eines solchen Präparates enthielt 0.00938 Kohlenstoff, 0.00104 Wasserstoff, 0.9687 Kupfer; Kupferoxydul, welches Schützenberger gefunden haben will, konnte nicht nachgewiesen werden; dagegen sind 0.191—0.221 pCt.

Stickstoff ermittelt worden. Ein nach Schützenberger's Vorschrift aus dem Acetate dargestellter Kupferniederschlag war frei von Stickstoff, enthielt jedoch Wasserstoff und Kohlenstoff und war im Gegensatze zu dem aus Nitrat erhaltenem leicht veränderlich an der Luft. Die Annahme eines allotropischen Zustandes des Kupfers wird nach diesen Beobachtungen vom Verfasser für unbegründet gehalten. Schertel.

Ueber die Anwendung von Faltenfiltern in der quantitativen Analyse und einen selbstthätigen continuirlichen Apparat zum Auswaschen derselben von L. Cohn (*Chem. Zeit.* 1881, No. 50, 951). Die Arbeit ist im Original, welches von einer Zeichnung begleitet ist, einzusehen. Das selbstthätige Auswaschen wird bei dem empfohlenen Apparat durch Destillation der filtrirten Flüssigkeit am Rückflusskühler bewirkt. Mylius.

Zur Nachweisung der Verfälschung des Orseille-Extractes mit Anilinroth und Violet (*Chem. Zeit.* 1881, No. 50, S. 952) empfiehlt G. Heppe Pikrinsäure zu benutzen, welche die Rosanilinsalze aus Lösungen fällt. Mylius.

Ein empfindliches Reagenspapier auf gasförmiges Ammoniak erhält G. Kroupa (*Chem. Zeit.* 1881, No. 50, S. 952) indem er Fuchsinlösung durch Schwefelsäure gelb färbt und Papier damit tränkt. Dasselbe ist gelb und röthet sich durch Ammoniak. Übrigens ist es vor der Anwendung nicht zu befeuchten. Nach einiger Zeit der Aufbewahrung wird es brüchig. Mylius.

Erkennung von Seide, Wolle, Leinen und Baumwolle in Geweben nebst quantitativer Bestimmung dieser sowie der Appretur und des Farbstoffs (*Chem. Zeit.* 1881, No. 51, S. 972 nach Remont, *Journ. Pharm. Chim.*). Von vier Proben des zu untersuchenden Stoffes von je 2 g werden drei mit Salzsäure von 3 pCt., von diesen zwei mit basischem Zinkchlorid (1000 Theile gegossenes Zinkchlorid, 850 Theile Wasser, 40 Theile Zinkoxyd), und von diesen eine mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und gewaschen. Alle vier Proben werden darauf getrocknet und gewogen, um aus den sich ergebenden Differenzen die Mengen der durch Salzsäure aufgelösten Appretur und Farbe, der durch Zinkchlorid entfernten Seide und der in Alkali löslichen Wolle zu erfahren. Der in diesen Reagentien unlösliche Antheil wird als vegetabilische Faser in Rechnung gezogen, nachdem man 5 pCt. als Correctur hinzugezählt hat.
Mylius.

Titrimetrische Bestimmung der Chromsäure in zweifach chromsauren Alkalien von M. Richter (*Chem. Zeit.* 1881, No. 50, 951). Nach der in *diesen Berichten* XIV, 2706 mitgetheilten Methode lassen sich auch saure chromsaure Salze untersuchen, nachdem man ihre Lösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator durch

Natronlauge genau neutralisirt hat. Um den Uebergang aus dem Gelb der Lösung des neutralen Chromats in das Gelbroth, welches mit dem Roth des Phenolphtaleïns entsteht, genau wahrnehmen zu können, stellt man eine Lösung von neutralem Kaliumchromat von der Concentration der zu untersuchenden zum Vergleich neben das Becherglas in dem die Neutralisation ausgeführt wird. Mylius.

Ueber die Titrirung des Oenolins und Oenotannins im Wein von F. Jean (*Compt. rend.* **93**, 966). Verf. giebt an, dass der Farbstoff des Weins wie Gerbsäure Jodlösung entfärbte und zwar in dem Maasse, dass 100 Tannin 61.7 Farbstoff (Oenolin) entsprechen. Darauf gründet er eine Methode zur Titrirung des Farbstoffs im Rothwein, indem er zunächst die Menge Jod bestimmt, welche der Wein zu entfärben im Stande ist, dann eine zweite Weinprobe mit Aether auszieht, die gelöste Menge Gerbstoff (Oenotannin) mit Jodlösung titrirt und von der Gesammtmenge des verbrauchten Jods abzieht. Künstlich mit Campeche, Cochenille u. s. w. gefärbte Weine, welche ebenfalls auf Jodlösung wirken, soll man nach Verf. mit etwas Tannin (auf 10 ccm 0.1 g) versetzen, wodurch die Farbe des Weins merklich heller wird. Pinner.

Ueber die quantitative Bestimmung von freien Säuren in pflanzlichen und thierischen Fetten von F. Stohmann (*Journ. pr. Chem.* N. F. **24**, 506). Die Methode Burstyn's (*Zeitschr. anal. Chem.* 11, 283), nach welcher die Fettsäuren dem Oel durch Schütteln mit Alkohol entzogen werden, ist unbrauchbar, da auch nach oftmaligem Ausschütteln eine nicht unbeträchtliche Menge Säure im Fett zurückbleibt. Ein säurearmes Oel vermag sogar einem säurehaltigen Alkohol über die Hälfte der Fettsäure zu entziehen. Die Titrirung einer ätherischen Fettlösung mit alkoholischer Natronlösung nach Franz Hofmann (*Festschrift*, Leipzig 1874) giebt dagegen genaue Resultate. Nach Verfasser ersetzt man aber zweckmässig die leicht veränderliche alkoholische Alkalilösung durch Barytwasser, welches man im Verein mit starkem Alkohol auf das Oel wirken lässt. Schotten.

Apparat zum Auffangen und Messen von Gasen, speciell von Stickstoff bei dessen directer Bestimmung von R. Schmitt (*Journ. pr. Chem.* N. F. **24**, 444). Es muss auf die dem Original beigegebene Zeichnung verwiesen werden. Schotten.

19. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Walter Weldon in Burston und Will. Strype in The Murrough. Reinigung von Salzsäure und Fabrikation von Chlor. (Engl. P. 222 vom 18. Januar 1881.) Der Hauptzweck der Erfindung ist, bei der Chlordarstellung an Salzsäure, Kalk und Braunstein zu sparen. Die schwefelsäurehaltige Salzsäure des Handels wird zur Abscheidung der Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur mit Chlorcalium behandelt. Vom ausgeschiedenen Gyps wird die Salzsäure filtrirt, indem dieselbe durch hölzerne Gefässe mit Sandsteinboden, über welchem ein falscher Boden mit Schichten verschieden grosser Kieselsteine sich befindet, und durch ein am Boden sich anschliessendes Thonrohr fliesst. Bei der Behandlung der gewöhnlichen Salzsäure mit Weldonschlamm wird von diesem nur soviel zugesetzt, als sich leicht auflöst. Der Rückstand von der Chlorbereitung, welcher in Folge dessen noch viel freie Salzsäure enthält, wird mit Kalksteinpulver neutralisirt, wobei sich gelöst gewesener schwefelsaurer Kalk ausscheidet. Die von diesem abgezogene Flüssigkeit wird zur Regenirung des Braunsteins verwendet. Der Gypsschlamm behält aber trotz guten Auswaschens noch merkliche Mengen Manganchlorid, welche mit demselben fortgeworfen werden. Bei Anwendung der Salzsäure, deren grösste Menge Schwefelsäure im voraus durch Chlorcalcium entfernt worden ist, kann dieselbe vollständig in den Chlordestillationsapparaten mit Weldonschlamm neutralisirt werden. Die neutralisirte Lösung enthält nur ungelösten Braunstein suspendirt, nach dessen Absetzen die Lösung der Regenerirungs-Operation unterworfen wird. Vortheilhaft erscheint es, den Ueberschuss an Weldonschlamm nicht in den Destillationsgefässen zuzusetzen, sondern in den Behältern, in welchen bisher mit Kalkstein neutralisirt wurde.

E. Carey, H. Gaskell und F. Hurter in Widnes. Reinigung von Alkalilösungen. (Engl. P. 1161 vom 17. März 1878.) Um aus den Alkalilösungen die Kieselsäure zu entfernen, setzen die Erfinder vor oder während der Carbonisirung Thonerdehydrat oder ein Thonerdesalz in genügender Menge zu, um im Verein mit der bereits vorhandenen Thonerde alle Kieselsäure zu fällen.

Alfred Braconnier in Paris. Darstellung feuerfesten Materials aus Dolomit. (Engl. P. 4844 v. 22. November 1880.) Calcinirter Dolomit wird mit Salmiaklösung behandelt. Nur der Kalk geht als Chlorcalcium in Lösung. Die zurückbleibende Magnesia ist nicht, wie die Fällung aus Chlormagnesium, voluminös und schwer auswaschbar, sondern pulverförmig und leicht filtrirbar. In die Chlorcalciumlösung wird Kohlensäure und das bei obiger Reaktion in Freiheit

gesetzte Ammoniak geleitet; es bildet sich wieder Salmiaklösung und leicht abscheidbares Calciumcarbonat. — Wenn Salmiaklösung aus Ammoniaksodafabriken angewendet wird, welche Kohlensäure und Bicarbonat enthält, so wird erst zur Bindung der Kohlensäure gelöschter Kalk zugesetzt. Durch ferneren Zusatz von Chlorcalcium wird die aus den Bicarbonat entstandene Soda in Chlornatrium übergeführt. Nach Filtration vom kohlensauren Kalk wird die Lösung dann zur Zersetzung von Dolomit verwendet.

L. C. Kraft und J. E. Schischkar in Paris. Gewinnung von Zink- und Kupferoxyden und Carbonat aus Erzen. (Engl. P. 1607 vom 23. April 1881.) Das gepulverte Erz wird mit Ammoniakflüssigkeit behandelt, welche die genannten Oxyde und Carbonate löst. Aus der Lösung wird das Ammoniak abdestillirt und der Rückstand wird calcinirt.

J. Young in Kelly. Bereitung von Farbstoffen. (Engl. P. 1725 vom 20. April 1881.) Infusorienerde wird mit Farbstoffen verschiedener Art und und einem nicht verseifbaren Oel in einer Mühle innig vermischt.

H. J. B. Condy in London. Fabrikation von Bleiweiss. (Engl. P. 1095 vom 14. März 1881.) Bleiacetat, krystallisirt oder durch Auflösen von Blei in Essig, Abdampfen und Trocknen pulverförmig erhalten, wird mit Bleiglätte oder Bleioxyd zusammengemalen. Nach längerem Stehen verbindet sich das Bleioxyd unter Zurücklassung der Verunreinigungen mit dem Acetat zu dreibasischem Acetat, aus dessen Lösung durch Soda Bleiweiss gefällt wird.

Kosmann in Beuthen, Oberschlesien. Verfahren zur Darstellung von Zinkweiss und Bleiweiss aus den Produkten von der Behandlung zink- und bleihaltigen Flugstaubes mittelst kohlensauren Ammoniaks nach Schnabel's Vorgang. (D. P. 16570 vom 21. März 1881.) Nach dem Schnabelschen Verfahren (vgl. Pat. No. 318; Jahrg. 1878, S. 352) wird der Blei, Silber, Kupfern. s. w. haltende Zinkstaub in bleiernen Gefässen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak in Ammoniakwasser digerirt. Die dadurch erhaltene ammoniakalische Zinklösung wird, nachdem das ebenfalls theilweise aufgelöste Kupfer durch Zink ausgefällt worden, destillirt und das erzeugte Zinkcarbonat durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt. Die in den bleiernen Gefässen zurückbleibenden, silber- und bleihaltigen Oxyde werden behufs Gewinnung des Silbers beim Treibprocess zugeschlagen. — Um aus denselben auch das Blei zu als Bleiweiss zu gewinnen, werden nach dem neuen Verfahren die ausgewaschenen Rückstände getrocknet und zur Zerstörung des etwa gebildeten Carbonats geglüht. Sie werden sodann mit einer Lösung von Bleiacetat warm digerirt, bis alles Bleioxyd auf-

gelöst ist. Aus dieser Lösung von basischem Bleiacetat wird das Blei als Carbonat durch Einleiten von Kohlensäure gefällt.

Bindschedler und Busch in Basel. Verfahren zur Darstellung von Paranitroverbindungen aus den Farbstoffen, welche erhalten werden durch Oxydation der Condensationsprodukte von Benzaldehyd mit den primären, sekundären und tertiären aromatischen Monaminen. (D. P. 16105 vom 20. April 1881.) Die Nitrirung wird ausgeführt, indem man das einfach salpetersaure Salz in concentrirte Schwefelsäure einträgt, oder die Farbstoffbase in Schwefelsäure löst und ein Nitrat zusetzt, oder in die Lösung der Farbstoffbase in Schwefelsäure ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure einfliessen lässt. — Aus Diamidotriphenylcarbinol kann man z. B. diejenige Nitroverbindung erzeugen, aus welcher sich Pararosanilin herstellen lässt.

Horace Köchlin in Lorrach und O. N. Witt in Mülhausen. Darstellung blauer und violetter Farbstoffe. (D. P. 15915 vom 19. März 1881.) Die Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine oder Phenole bilden mit alkalischen Lösungen von Phenolen bei gewöhnlicher Temperatur Farbstoffe. Zusatz von Reduktionsmitteln beschleunigt die Reaktion. — Dieselben Farbstoffe entstehen, wenn schwach alkalische, neutrale oder schwach saure Mischungen von Phenolen mit Paraamidokörpern mit Oxydationsmitteln behandelt werden. So giebt Paraamidodimethylanilin, durch Reduktion des Nitrosokörpers erhalten, mit einer alkalischen Lösung von α-Naphtol bei Einwirkung von Kaliumbichromat und Essigsäure einen blauen Farbstoff. — Man kann diese Farbstoffe auch auf der Faser bilden, indem man z. B. den Stoff mit einer Lösung von α-Naphtolnatrium imprägnirt und nach dem Trocknen mit einer Lösung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat bedruckt, welcher ein in Gegenwart von Alkali wirkendes Reduktionsmittel (Zinnoxydul, Traubenzucker) zugesetzt ist. Die Farbe erscheint nach den Dämpfen. — Man kann auch erst das Reduktionsmittel und dann ein Gemisch der beiden genannten Körper auftragen. — Oder man kann den Baumwollenstoff mit einer verdickten Lösung von Amidodimethylanilin und α-Naphtolnatrium bedrucken, dämpfen und dann durch eine Lösung von Kaliumbichromat ziehen.

Otto Fischer in München. Herstellung von violetten und blauen Farbstoffen aus Paranitrobittermandelöl und sekundären bezüglich tertiären, aromatischen Aminen. (D. P. 16707 vom 1. Februar 1881.) Dieses Verfahren betrifft die Herstellung von violetten und blauen Farbstoffen der Rosanilinreihe durch Condensiren des Paranitromandelöls mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen. — Auf diese Weise erhält man Nitroleukobasen des Triphenylmethans, welche durch Reduktion der Nitrogruppe in

Derivate des Leukanilins übergeführt werden. Aus diesen werden Farbstoffe gebildet: durch direkte Oxydation oder durch Oxydation der methylirten, äthylirten, benzylirten und phenylirten Leukobasen, oder durch Methyliren, Aethyliren, Benzyliren und Phenyliren der aus den Leukanilinderivaten erhaltenen Farbstoffe. Ferner können die Leukobasen und Farbstoffe in Sulfosäuren übergeführt werden. Aus Paranitrobittermandelöl und Diphenylamin entsteht z. B. eine Nitroleukobase nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{Bmatrix}NO_2\\COH\end{Bmatrix} + 2C_6H_5.NH.C_6H_5 = C\begin{Bmatrix}C_6H_4.NO_2\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\H\end{Bmatrix} + H_2O.$$

Diese Nitrobase wird durch Reduktion in ein Diphenylparaleukanilin übergeführt nach folgender Gleichung:

$$C\begin{Bmatrix}C_6H_4.NO_2\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\H\end{Bmatrix} + 6H = 2H_2O + C\begin{Bmatrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH.C_6H_4\\C_6H_4.NH.C_6H_5\\H\end{Bmatrix}$$

Diphenylparaleukanilin.

Dieses Diphenylparaleukanilin liefert bei direkter Oxydation Diphenylrosanilin, $C_{31}H_{27}N_3O$. Durch Phenyliren entsteht ein Triphenylleukanilin, welches durch Oxydation in Triphenylrosanilin übergeführt wird. Ebenso kann Triphenylrosanilin erhalten werden durch Phenylirung des oben genannten Diphenylrosanilins.

Ein Gemisch von 5 Theilen Paranitrobittermandelöl, 12 Theilen Diphenylamin und 12 Theilen Chlorzink wird so lange auf 100° erhitzt, bis das Aldehyd verschwunden ist. Die so erhaltene Schmelze wird zur Entfernung des Chlorzinks mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, wobei das Condensationsprodukt als grünlich-gelbe Masse zurückbleibt.

Dieses Produkt wird zur Reduktion der Nitrogruppe mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür erhitzt, bis eine durch Wasser abgeschiedene Probe in Alkohol leicht löslich ist. Man fällt hierauf mit Wasser und stellt aus dem abgeschiedenen, zinnhaltigen Hydrochlorat nach bekannten Methoden die reine Amidobase dar.

Durch Oxydation, z. B. durch Erhitzen mit Quecksilberoxydsalzen, Arsensäure oder Nitrobenzol unter Zusatz von wenig Eisenchlorür erhält man aus dem Diphenylleukanilin einen violetten Farbstoff, dessen Salze in Alkohol leicht löslich sind, und welcher durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Sulfosäuren verwandelt werden kann. An Stelle des Diphenylamins kann man andere sekundäre und tertiäre, aromatische Amine, wie Methyl-, Aethyl-, Benzyldiphenylamin, Tolylphenylamin, sowie die methylirten, äthylirten, benzylirten Aniline und deren Homologe anwenden.

Rudolph Krügener in Höchst a/M. Verfahren zur Darstellung gelber, rother und violetter Farbstoffe durch Einwirkung der Diazoverbindungen des Amidoazobenzols und der Homologen, sowie der Sulfosäuren dieser Körper auf Phenole, Naphtole und Dioxynaphtalin und deren Sulfosäuren, zum Theil unter Anwendung der nach dem unter P. R. No. 4186 patentirten Verfahren dargestellten Sulfosäuren. (D. P. 16482 vom 14. November 1879.) Um einen rothen Farbstoff herzustellen, der in der Nüance der reinen Cochenille fast gleichkommt, und der mit Ponceau 3R bezeichnet werden soll, verfährt man folgendermaassen: 50 kg schwefelsaures Amidoazobenzol oder 47 kg salzsaures Salz werden in 230 kg rauchende Schwefelsäure von 14 pCt. Anhydridgehalt unter Abkühlen des Gefässe langsam eingetragen und darauf im Wasserbade auf 60—70° C. (im Inneren) allmälig erwärmt so lange, bis eine Probe sich klar in Wasser löst: es hat sich alsdann die Disulfosäure des Amidoazobenzols gebildet. Aus dem Natriumsalze wird in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit die Diazoazobenzoldisulfosäure dargestellt. Andererseits löst man 29 kg β-Naphtol mit 16 kg Aetznatron in so viel Wasser, dass beim Erkalten Alles gelöst bleibt, kühlt darauf stark ab (3—5° C.) und lässt nun die Diazoazobenzoldisulfosäure, langsam unter Umrühren zufliessen. Der Farbstoff bildet sich sofort; er wird ausgesalzen, filtrirt, gepresst und durch Umlösen gereinigt. Die Homologen des Amidoazobenzols geben ebenfalls schöne, orangerothe und rothe Farbstoffe. Das β-Naphtol kann hierbei auch durch α-Naphtol, Phenol oder durch Dioxynaphtalin ersetzt werden. Auch das Amidoazonaphtalin giebt mit α- und β-Naphtol, mit Phenol und Dioxynaphtalin einen schön rothen Farbstoff. Die Phenole können durch deren Mono- oder Disulfosäuren ersetzt werden. — Ferner kann man gemischte Amidoazoverbindungen verwenden: z. B. Anilin wird mit der genau berechneten Menge von salpetrigsaurem Natron und Salzsäure in Diazobenzolchlorid übergeführt; die Lösung dieses Chlorids wird der genau berechneten Menge von Xylidin zugemischt; es bildet sich dabei das Diazobenzolamidoxylol, welches durch Einwirkung von salzsaurem Xylidin in die isomere Amidoazoverbindung verwandelt wird.

Die Darstellung der Sulfosäuren der gemischten Amidoazoverbindungen geschieht analog derjenigen der Disulfosäure des Amidoazobenzols, wobei man, wenn die Monosulfosäure hergestellt werden soll, so viel rauchende, 14 pCt. Anhydrid haltende Schwefelsäure nimmt, dass der Anhydridgehalt in derselben einem Molekül der gemischten Amidoazoverbindung entspricht, und zur Darstellung der Disulfosäure entsprechend zwei Moleküle Anhydrid nimmt. Die Mono- und Disulfosäuren der gemischten Amidoazoverbindungen geben, mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure diazotirt, Diazoazoverbin-

dungen, welche mit Naphtolen, Dioxynaphtalinen und Phenol gelbe, rothe, violette und blauviolette Farbstoffe geben. Die Diazoverbindungen der gemischten Amidoazoverbindungen geben mit den Mono- und Disulfosäuren der Naphtole, der Dioxynaphtaline und des Phenols ebenfalls Farbstoffe, welche in der Nüance röther oder bläulicher sind als die vorgenannten. Aus der von Fr. Grässler in Cannstatt dargestellten Sulfosäure (Mono) des Amidoazobenzols (vgl. Bd. XII, S. 396 und 2107) und der Homologen erhält man durch Diazotiren derselben (man nimmt dazu das im Handel unter dem Namen »Echtgelb« vorkommende Natronsalz) und Einwirkenlassen auf α- und β-Naphtol, Phenol und Dioxynaphtalin rothe und violette Farbstoffe; von diesen ist der Farbstoff, den man bei Anwendung des β-Naphtols erhält, der schönste.

Fr. Grässler in Cannstatt hat das vorstehende Verfahren insofern weiter ausgedehnt, als er ein Patent (D. P. 16483 vom 3. December 1879) auf die Diazotirung der von ihm dargestellten Amidoazobenzolsulfosäure (D. P. 4186, vergl. Bd. XII, S. 396) und die Einwirkung der wie von Krüger erhaltenen Diazoazobenzolsulfosäure auf Resorcin, Orcin und deren Sulfosäuren genommen hat. Ferner sind Grässner die Farbstoffe patentirt worden, die aus Einwirkung von salzsaurem Diazoazobenzol auf die Naphtole, Resorcin, Orcin und Dioxynaphtaline entstehen, sowie die betreffenden Sulfosäuren.

Ch. Lowe und J. Gill in Manchester. Fabrikation von Kohlentheerderivaten. (Engl. P. 4817 vom 20. November 1880.) Die Erfinder zersetzen die alkalischen Lösungen von Naphtol, Resorcin und Homologen durch schweflige Säure. (Für Phenol vergl Engl. P. 1456/1880.) Aus den Alkalisulfiten wird die schweflige Säure durch Salz- oder Schwefelsäure für Bleichzwecke und dgl. in Freiheit gesetzt; oder die Sulfite werden zur Krystallisation gebracht und direkt verwerthet, oder mit den rohen Theerphenolen und Thon, Gyps oder Eisen gemischt, zu einem Desinfektionsmittel verwendet, welches nach Zusatz von Säuren sowohl schweflige Säure, als Theerphenole liefert.

G. de Laire in Paris. Darstellung von Vanillin. (Engl. P. 5282 vom 16. December 1880.) Die Ausgangssubstanz ist Eugenol, welches in bekannter Weise aus Nelkenöl gewonnen wird. Dasselbe wird in Acetyleugenol umgewandelt und dieses mit Kaliumpermanganat oxydirt. Aus dem Oxydationsprodukt wird das Manganoxyd gefällt und nach dem Ansäuern das Vanillin mit leicht siedendem Benzol ausgezogen. Dasselbe wird nach dem Abdestilliren der grössten Menge Benzol in die Natriumbisulfitverbindung übergeführt und nach dem Zersetzen derselben mit Schwefelsäure durch Benzol extrahirt. (Das Verfahren bietet nichts Neues.)

E. Harcke in Königslutter bei Braunschweig. Weissgerbung unter Zusatz von Kreosot oder Carbolsäure. (D. P. 16022

vom 2. December 1880.) Die Häute werden wie bei Alaungerbung in einer Lösung von Alaun und Kochsalz oder von den anderen hierbei bereits verwendeten Aluminiumsalzen, denen man Kreosot oder Carbolsäure hinzusetzt, gegerbt. Zur Herstellung von künstlichem Leder werden Zeuge mit einem Niederschlag bestrichen, den man durch Fällung einer mit Kreosot oder Carbolsäure versetzten Alaun- und Kochsalzlösung mittelst Leimlösung erhält, oder die Zeuge werden zuerst mit Leimlösung getränkt und dann mit der Lösung von Alaun, Kochsalz und Kreosot beziehungsweise Carbolsäure behandelt.

Werner Jungschläger in Kirchen an der Sieg. Verfahren der Metallgerbung mit schwefelsaurer Thonerde, Chlornatrium, Kupfer- und Zinksalzen. (D. P. 16306 v. 13. Februar 1881.) Die rohe Haut wird in eine Wasserglaslösung von 4 bis 5° B. gelegt und darin von Zeit zu Zeit bewegt, bis die Haare sich entfernen lassen. Die enthaarte Haut kommt dann in eine Lösung von 2 Theilen Alaun, 0.6 Theilen Kochsalz, 0.6 Theilen Kupfervitriol und 0.2 Theilen Zinkvitriol in 100 Theilen Wasser. Während 5 Tagen bringt man die Haut in immer concentrirten Lösungen und lässt sie endlich in der concentrirtesten, aus 10 Theilen Alaun, 3 Theilen Kochsalz, 3 Theilen Kupfervitriol und 1 Theil Zinkvitriol in 100 Theilen Wasser bestehenden, 8 Tage liegen. Darauf wird die Haut bei 20 — 30° C. getrocknet und dann bei 35 — 42° C. mit Talg, Stearin etc. getränkt. Die eingefettete Haut wird in eine mit Soda versetzte Seifenlösung gebracht, um die Metallsalze zu fixiren und die Fette theils zu verseifen. Dann werden die Häute wie lohgares Leder zugerichtet.

Richard Hagen und Friedrich Seltsam in Forchheim. Verfahren, Knochenleim darzustellen. (D. P. 16222 v. 18. Januar 1882.) Der Knochenleim wird aus griesförmig zerkleinerten Knochen oder aus den bei der Knochenschrotfabrikation erhaltenen Abfällen erzeugt. Das Material wird zunächst mit einer wässrigen Lösung von Oxalsäure benetzt und dann, in Haufen geschichtet, der Ruhe überlassen, wobei freiwillige Erwärmung eintritt. Dann wird dasselbe in einem Leimdämpfer bei offenem Mannloch gedämpft. Wenn die ammoniakalischen Verbindungen ausgetrieben sind, so wird Druck von 2 bis 3 Atmosphären gegeben. Von Zeit zu Zeit wird kochendes Wasser eingepumpt, um die Gallerte vollständig zu lösen. Schliesslich wird die concentrirte Leimlösung von 25 bis 30 pCt. Trockengehalt in eine Holzpfanne gedrückt, wo durch Heizung eines Schlangenrohrs erforderlichenfalls weiter concentrirt werden kann. Die ganze Operation nimmt 5 bis 6 Stunden in Anspruch.

Société Coignet in Paris. Verfahren zur Wiedergewinnung der Salzsäure, welche bei der Fabrikation von Gelatine aus Knochen benutzt wird. (D. P. 16506 vom 7. April 1881.)

Bei der Behandlung der Knochen mit Salzsäure bildet sich eine Lösung von Chlorcalcium und Calciumphosphat. Aus dieser wurde nun nicht wie bisher durch Zusatz von Kalk basische Phosphate gefällt, sondern dieselbe wird mit Schwefelsäure versetzt, entweder mit soviel, dass aller Kalk ausgefällt wird und in der Lösung nur Phosphorsäure und Salzsäure ist, oder mit soviel, dass neben Salzsäure saurer phosphorsaurer Kalk gelöst bleibt. Aus diesen Lösungen wird die Salzsäure durch Destillation gewonnen.

Hainsberger Thonwaaren- und Schmelztiegel-Werke in Hainsberg. Neuerung in der Herstellung von Schmelztiegeln. (D. P. 15557 vom 8. März 1881.) Um das Schmelzgut vor der reducirenden Einwirkung des Graphits zu schützen, werden die Graphittiegel innen mit einem Futter versehen, indem man sie mit einer Mischung aus 2 Theilen Magnesit, 2 Theilen feuerfestem Thon und 1 Theil Quarz ausstreicht und dann brennt.

W. Forsyth in Worcester. Kitt. (E. P. 4381 vom 27. October 1880.) Die bekannte Mischung von Bleiglätte und Glycerin, welche mit Farbstoffen versetzt wird.

John Bowing in Woolwich. Kaustisches Mittel. (Engl. P. 4742 vom 17. November 1880.) Zu gelöschtem Kalk wird Soda oder Aetznatron und Wasserglas zugesetzt, so dass eine feste oder unter abgeänderten Verhältnissen eine teigige Masse entsteht, welche mit Wasser für Reinigungszwecke dienen soll.

Thom. Holliday in Huddersfield. Nutzbarmachung von Abfällen beim Färben von Baumwolle. (Engl. P. 4405 vom 28. Oktober 1880.) Wenn Azofarben direkt auf Baumwolle erzeugt werden, so wird ein gewisser Theil des niedergeschlagenen Farbstoffs nicht auf der Faser befestigt. Die Gewinnung desselben durch Filtration und Umwandlung desselben in die Sulfosäure ist dem Erfinder patentirt.

Aug. Ch. Dom. Pochez in St. Armond les Eaux. Fabrikation von Zucker aus Cellulose-haltigen Stoffen. (Engl. P. 4514 vom 4. November 1880.) Die Erfindung bezieht sich auf die Umwandlung von Cellulose in Dextrin und weiter in Glucose durch Behandlung mit Säuren. Als Rohmaterial dienen die Pflanzenüberreste im Dünger von Pflanzenfressern. Der Dünger wird zunächst unter Druck mit Kalkmilch behandelt. Nach darauf folgendem Waschen mit Säure und Wasser werden Pectate und andere Stoffe durch Auslaugen in Aetzkalilauge entfernt. Die nun fast reine Cellulose wird zur Umwandlung in Dextrin u. s. w. mit Schwefelsäure behandelt, nach bekanntem Verfahren.

A. Osterberg-Graeter in Stuttgart. Verfahren zur Darstellung von Kernschwimmseife. (D. P. 16480 vom 12. April 1881.) 420 Pfund Cocosöl, 30 Pfund gebleichtes Palmöl, 50 Pfund Harz, 100 Pfund Olivenöl, 120 Pfund Talg werden mit anfänglich schwacher und nach und nach stärkerer Lauge, dem Gewicht von 360 Pfund und 40° B. entsprechend, gekocht. Sobald sich der Leim gebildet, werden 400 Pfund *Semen psyllii* (Flohsamen) der Masse beigemischt und so lange gekocht, bis sich die Seife als fertiger Teig vom Kessel ablöst. Kurz vor dem Ausgiessen der Masse wird fein gepulvertes doppeltkohlensaures Natron zugesetzt. Die frei werdende Kohlensäure durchdringt die Seife und veranlasst die Bildung von Hohlräumen, so dass die Seife dann auf dem Wasser schwimmen kann.

Max Drucker in Trentschin (Ungarn) und Johannes Brandt in Berlin. Verfahren zur Conservirung der Zuckerrüben und der Knollengewächse. (D. P. 16435 vom 20. Juli 1881.) Die Rüben, Kartoffeln oder andere Knollengewächse werden aufgehäuft nicht mit Stroh oder Erde, wie bisher, bedeckt, sondern mit folgender Mischung. 80 Procent Steinkohlenschlacken, die grob zerkleinert sind, werden mit 20 Procent Kalkstaub, d. h. durch wenig Wasser in Staub verwandelten Kalk, innig gemischt und dies Gemenge in genügender Dicke aufgeschüttet. Anstatt des Kalkes kann man auch den in Zuckerfabriken gebrauchten Saturationskalk, so wie er die Schlammpressen verlässt, anwenden.

---

20. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Ury von Günzburg und Joseph Tscherniak in Paris. Verfahren und Apparat zur synthetischen Darstellung von Schwefelcyan- und Ferrocyanverbindungen. (D. P. 16005 vom 10. April 1881.) Das Verfahren ist in seinen Grundzügen schon früher mitgetheilt worden (vgl. Bd. XII, S. 140 und 2024). Die jetzt gebrauchten Apparate, Autoclaven und Destillationsgefässe sind sorgfältig gegen Luftzutritt geschützt. Der Destillationsapparat, in welchem das Schwefelkohlenstoffammonium sich in Schwefelwasserstoff und Schwefelcyanammonium umsetzt und in welchem jenes Gas nebst Schwefelkohlenstoff, Schwefelammonium und Wasser abgetrieben werden, ist aus Aluminium hergestellt, da die anderen gebräuchlichen Metalle alle mit Schwefelcyanammonium in Reaktion treten. Zur Umwandlung des Schwefelcyankaliums in Ferrocyankalium wird nicht durch Reduktion von Eisenoxyd gewonnenes Eisen, sondern in einem Desintregator fein gepulvertes Eisen genommen.

K. und Th. Möller in Brackwede. Apparat zur chemischen und mechanischen Reinigung des Wassers. (D. P. 15880

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES
ORSAY

v. 17. Februar 1881.) Mehrere Absetzgefässe sind derart angeordnet, dass die Fällungen und das Absetzen von Niederschlägen in continuirlicher Weise vor sich gehen. An den Behältern sind Propirapparate angebracht, welche aus einem zwischen zwei Hahnköpfen befindlichen Glasrohr und einem an dem einen Hahnkopf befindlichen Eintrittshahn für Reagentien bestehen, und welche so eingerichtet sind, dass das zu probirende Wasser sich in dem einen Hahnkopf mit den Reagentien mischt, dann bei ganz langsamem Durchfliessen durch das Glasrohr die Reaktion zeigt und durch den anderen Hahnkopf abfliesst. Ohne Zeichnung sind die Apparate nicht gut näher zu erläutern.

Edmond Julius Erichsen in Kopenhagen. Verfahren, Metalle und andere Substanzen zu emailliren und zu verkitten. (D. P. 16364 vom 5. Juni 1881.) Die Metallfläche wird mit Wasserglas überzogen, darauf mit einer aus Wasserglas und pulverisirtem Asbest bestehenden Mischung, welcher auch Kalk oder Gyps zugesetzt sein können, behandelt und stark erhitzt. Diese Mischung kann auch als Kitt zur festen Verbindung metallener und anderer Körper angewendet werden.

Peter de Viliers in St. Leonards-on-Sea. Verfahren zum Ueberziehen von Stahl und anderen Metallen mit einer schwer oxydirbaren Legirung. (D. P. 16348 vom 17. März 1881.) Der zu überziehende Gegenstand wird in eine schwache Säurelösung gebracht, und dann gut abgewaschen, getrocknet und einer Temperatur von 80° C. ausgesetzt. Hierauf wird der Gegenstand in eine geschmolzene Legirung, welche aus 90 Theilen Zinn, 9 Theilen Blei und 1 Theil Silber besteht, getaucht, und sofort in kaltem Wasser abgekühlt, getrocknet und polirt. Eventuell erhalten die Gegenstände einen Ueberzug von Amalgam, das aus 60 Theilen Quecksilber, 39 Theile Zinn und 1 Theil Silber hergestellt ist. Nach dieser Operation kann noch eine galvanische Versilberung oder Vergoldung erfolgen.

Ad. Gurlt in Bonn. Verfahren zur Herstellung von Briquettes unter Anwendung eines Gemisches von gebranntem Dolomit oder anderen magnesiahaltigen Körpern und Chlormagnesium. (D. P. 16782 vom 11. August 1881.) Statt der nach dem Hauptpatent No. 573 als Bindemittel angewendeten reinen Magnesia wird weniger kostspielige, unreine Magnesia, z. B. in Form von gebranntem Dolomit oder anderen, kaustische Magnesia enthaltenden Substanzen verwandt.

James George Beckton in Middlesborough-on-Tees. Apparat zur Bereitung von Koks, Holzkohle u. s. w. unter gleichzeitiger Gewinnung der Destillationsprodukte. (D. P. 15987

vom 8. December 1870.) Die in beliebigen Generatoren erzeugten Gase werden unangezündet direkt zur Heizung von Retorten oder Oefen benutzt. Reicht die Temperatur der Gase zu dem beabsichtigten Zweck nicht aus, wie z. B. zur Destillation mancher Kohlen, so kann dieselbe durch Verbrennung eines kleinen Theils des Gasstromes erhöht werden, was durch Zuführung einer geringen Menge Luft zu dem Gasstrom, ehe derselbe die zu beheizenden Objecte umspült oder durchzieht, bewirkt wird. Theer und andere condensirbare Stoffe werden aus den Destillationsprodukten durch Einführung eines oder mehrerer Dampfstrahlen abgeschieden.

Otto Fischer in München. Verfahren zur Herstellung des Triamidotriphenylmethan's und seiner Abkömmlinge. (D. P. 16710 vom 24. Februar 1881.) Paramidobenzaldehyd vereinigt sich als salzsaures Salz mit den aromatischen Aminen bei Gegenwart von Chlorzink zu Leukobasen unter Wasseraustritt. Den Vorgang erläutert die Gleichung:

$$C_6H_4\begin{Bmatrix}NH_2\\CHO\end{Bmatrix} + 2(C_6H_5NH_2) = C\begin{Bmatrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\\H\end{Bmatrix} + H_2O.$$

10 Theile Paranitrobenzaldehyd werden in 50 Theilen Alkohol gelöst und 50 Theile Salzsäure zugesetzt. In diese Lösung werden nach und nach 12 Theile Zinkpulver eingetragen; die Masse wird so lange schwach erwärmt, bis das Zink gelöst ist. Dann wird der Alkohol abdestillirt und die Masse auf dem Wasserbade eingedickt. Die Reaktionsmasse wird mit 17 Theilen salzsaurem Anilin und 10 Theilen festem Chlorzink auf 120—140° erhitzt. Aus der so erhaltenen Schmelze wird das Paraleukanilin in bekannter Weise isolirt und mit Chloranil[1]) oder durch andere Oxydationsmittel, wie Manganhyperoxyd, zu Rosanilin oxydirt. Ersetzt man das Anilin durch Orthotoluidin oder Xylidin, oder verwendet man Mischungen der genannten Amine, so erhält man die Homologen des Leukanilins. Ersetzt man das Anilin durch mono- oder dimethylirtes Anilin, so erhält man die Leukobasen des Methylvioletts. Combinationen des Paramidobenzaldehyds mit Benzylmethyl- oder Benzyläthylanilin geben Leukobasen, die bei der Oxydation blauviolette Farbstoffe erzeugen. Diphenylamin und Orthoditolylamin geben nach Oxydation der Leukobasen blaue Farbstoffe. Methyldiphenylamin, Methyltolylphenylamin, und dergl. erzeugen Leukobasen, welche blaue Farbstoffe liefern.

Otto Fischer in München. Herstellung von Farbstoffen aus Paranitrobittermandelöl. (D. P. 16766 vom 31. December 1881.) Die Herstellung von Nitrodiamidotriphenylmethan aus Para-

[1]) Vgl. Meister, Lucius und Brüning, D. P. 8251, u. Bd. XIII, S. 212.

nitrobittermandelöl und salzsaurem Anilin[1]) ist zur technischen Herstellung von Farbstoffen nicht geeignet, da bei Anwendung der Salze, welche das Anilin mit leicht flüchtigen Säuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Essigsäure u. s. w., bildet, zunächst 2 Moleküle Anilin sich mit 3 Moleküle Nitrobittermandelöl zu einer Substanz

$$NO_2 . C_6H_4 . CH \begin{cases} C_6H_4 . N = CH . C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 . N = CH . C_6H_4 . NH_2 \end{cases}$$

verbinden, die erst bei langem Kochen mit starken Säuren Nitrodiamidotriphenylmethan abspaltet. Wendet man hingegen die Salze der primären Anilinbasen mit schwer bezw. nicht flüchtigen Säuren an, so reagiren 2 Moleküle Anilin bezw. Orthotoluidin mit 1 Molekül Nitrobittermandelöl und bilden direkt die Nitrobase. 15 Theile Paranitrobittermandelöl und 30 Theile schwefelsaures Anilin oder 15 Theile Paranitrobittermandelöl und 30—32 Theile eines Gemenges von schwefelsaurem Anilin und schwefelsaurem Orthotoluidin werden mit 20—30 Theilen Chlorzink im Wasser- oder Dampfbad so lange erhitzt, bis das Paranitrobittermandelöl fast vollständig verschwunden ist. Ein geringer Zusatz von Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel, z. B. Alkohol, befördert die Reaktion sehr. Die so erhaltenen Nitroleukobasen können mit Oxydationsmitteln, z. B. Quecksilberchlorid, behandelt werden, oder erst reducirt und dann durch Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden.

Otto Fischer in München. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe aus Nitroleukobasen des Triphenylmethans. (D. P. 16750 vom 8. Februar 1881.) Anstatt die Nitroleukobase in getrennten Operationen erst zu reduciren und nachher zu oxydiren, kann dieselbe durch einen Process direkt in Rosanilin übergeführt werden. Zu dem Zweck behandelt man dieselbe mit Metallsalzen, welche auf die Nitrogruppe reducirend wirken und gleichzeitig Sauerstoff auf die Methangruppe übertragen. 1 Theil Paranitrodiamidotriphenylmethan wird mit 2 Theilen festem Eisenchlorür unter Umrühren auf 160—180° so lange erhitzt, bis eine homogene, bronzeglänzende Schmelze entstanden ist. Aus der Schmelze gewinnt man durch Auslaugen mit Salzsäure Rosanilin. An Stelle des Eisenchlorürs kann man auch andere reducirenden Metallzalze, z. B. Zinnchlorür, anwenden.

Friedrich Lux in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zum Entschwefeln von Flüssigkeiten und Gasen. (D. P. 16456 vom 24. Mai 1881.) Bei der Entschwefelung besonders von Leuchtgas werden nicht wie bisher natürliche Eisenoxyde, sondern künstliches Eisenoxydhydrat in Verbindung mit Alkalien angewendet. Zur Herstellung der Masse werden Eisenoxyd-haltige Mineralien, z. B. Bauxit,

[1]) Vgl. Bd. XIII, S. 669.

mit Soda geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt. Hierdurch wird die Thonerde entfernt, während das Eisenoxyd fein vertheilt zurückbleibt. Man wäscht soviel aus, dass dasselbe noch etwa 5 pCt. Soda enthält.

Carl Piefke in Berlin. Filtrirapparat nebst Herstellungsweise des dabei verwendeten Filtrirmaterials. (D. P. 15741 vom 13. Februar 1881.) Das Filtrirmaterial wird in der Weise dargestellt, dass durch Kochen mit Alkali Pflanzenfasern (auch Thierfasern, sagt das Patent) in Cellulose umgewandelt werden. Die Masse wird mit einem Thonerdesalz imprägnirt und dann mit Alkalicarbonat (oder auch Aetzkali nach dem Patent) behandelt. Nach dem Auswaschen kommt die Masse in eine Leimlösung; aus der davon aufgenommenen Lösung wird darauf der Leim durch Alaun oder Gerbsäure gefällt. Dann wird die Masse auf Platten scharf getrocknet und mit einem Reibeisen zerrieben. Mit Wasser vermischt bilden die Theilchen dann flockige stark aufquellende Körper, welche eine dichte Filtrirschicht bilden.

Berichtigungen:

Jahrgang XIV, No. 17, S. 2549, Z. 22 v. u. lies: »ähnliche« statt »gleiche«.
» » » » » 2549, » 14 v. u. lies: »Janovsky« statt »Danorsky«.
» » » » » 2550, » 3 v. o. und S. 2555, Z. 8 u. 9 v. o. lies: »unendlicher Wellenlänge« statt »unbegrenzter Schwingungsdauer«.
» » » » » 2550, » 10 v. o. lies: »Glasplatten« statt »Spiegel«.
» » » » » 2555, » 10 v. o. lies: »aufgehängt« statt »aufgelöst«.

Nächste Sitzung: Montag, 23. Januar 1882 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 23. Januar 1882.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst darauf die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder, nämlich die Herren:

E. Armstrong aus London, C. Brunnengräber aus Rostock, H. v. Fehling aus München, A. Flückiger aus Strassburg i. E., H. Grüneberg aus Kalk bei Cöln, A. Hilger aus Erlangen, R. Otto aus Braunschweig, Polek aus Breslau, E. Reichardt aus Jena, H. Trommsdorff aus Erfurt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Charles R. Sanger, Albert E. Menke, } Cambridge U. S. A.;
F. A. Aschmann, Sharon, Mercer Co. Pennsylvanien;
A. Behrmann, P. Neymann, } Berlin;
Dr. E. Pareus, München;
Dr. G. Liebscher, Halle a./S.;
Carl Müller, Braunschweig;
Heinrich Albert, Biebrich;
Dr. G. Prausnitz, Görlitz;
Th. Bissinger, H. Weigmann, } Erlangen;
E. Farnkopf, Cincinnati, Ohio;
Eduard Fürst, Prag;
Dr. Heinr. Pressler, Halle a./S.;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Max Hollrung, Julius Jaeger, Georg Grämer, } Leipzig, Physikal.-chem. Laborat. (durch A. Hantzsch und R. Behrend);
Sidney Young, Strassburg, Chem. Inst. (durch R. Fittig und J. Bredt);

Henry Merz, c. o. American Ultramarine Works, No. 55 Waiden lane, New-York (durch A. Procházka und P. Bredt);

Dr. Fritz Hartmann, Hannover, chem. Fabrik (durch C. Liebermann und F. Tiemann);

D. Ingermann, Lehrer a. d. höheren Bürgerschule, Zalt-Bommel [Holland] (durch Ad. Meyer und G. Reinders);

Dr. Carl Arnold, Repetitor d. Chemie und Physik a. d. Königl. Thierarzneischule, Hannover (durch H. Wichelhaus und F. v. Dechend);

Adolf Erhardt, Zürich, Univers.-Laborat. (durch J. Merz und A. Calm);

Oscar Metzger, Ludwig Ertl, Clemens Martini, Franz Benno, Paul Schwellhammer, Lambert Haas, Otto Kohn, Heinrich Drozdowski, Ludwik Margulies, Stanislaus Lipkowski, Vincenti Rospendowski, Adr.: Mm. Hannaert frères Roubaix (Nord); Laborat. de l'Ecole municipale de Chimie industrielle, Mühlhausen i./E. (durch E. Nölting und Ch. de la Harpe);

Edmund Schmidt, Eichendorffstrasse 4 III, N., Arthur Baessler, Georgenstrasse 33 II, N.W., Ferdinand Streng, Giessen, Berlin, (durch F. Tiemann und W. H. Max Müller);

Eugen Krause, Berlin, Schwerinstr. 7 (durch R. Biedermann und F. Tiemann);

Kurt Harz, Gerh. Knoop, E. v. Schneider, Sebast. Wolf, Friedr. Blümlein, Julius Tafel, Friedr. Söldner, Franz Kugler, H. Schunck, Georg Kircher, Wilh. Merz, Myrtil Kahn, Chem. Laborat. d. K. Bayr. techn. Hochschule in München (durch E. Erlenmeyer und W. v. Miller);

Zanoni, Giuseppe, Mailand, Laborat. di Chimica Organica della R. Scuola di Agricultura,
Carl Theurer, Fabricca Lombarda di prodotti chimici, Mailand,
Brugnatelli, Luigi, R. Università di Pavia,
(durch W. Körner und G. Carnelutti);

Brugnatelli, Comm. Dr. Tullio, Prof. alla R. Università di Pavia (durch W. Körner und F. Tiemann);

Ignaz Brössler, Wien VI, Marchettigasse 3 (durch L. Liechti und W. Suida);

Dr. Erwin Voit, Assist. a. physiolog. Institut in München (durch M. Gruber und L. Feder);

A. Lautiez, Paris, Rue Lafayette 138 (durch A. Etard und E. Demarcay);

Georg Kerstan, Jägerstr. 7c,
Dr. phil. W. Heuschel, Strehlnerstr. 18,
Jul. Schultze, Apotheker, Amalienstr. 6,
Dresden (durch R. Schmitt und R. Möhlau);

Hugo Steudemann, Elsasserstrasse 77,
W. Spalteholz, Unter d. Linden 12,
Berlin (durch S. Gabriel und W. H. Max Müller).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

66. Polytechnisches Notizblatt, 1881, No. 17—24. (Vom Herausgeber.)

85. Naturen, et illustreret Maanedsskrift etc., 1882, No. 1. (Vom Herausgeber.)

400. Astrophysikalisches Observatorium zu Potsdam, Publicationen des —. II. Band. Potsdam 1881. (Von der Direction.)

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

Mittheilungen.

21. J. Reinke: Die reducirenden Eigenschaften lebender Zellen.

(Eingegangen am 31. December.)

In Bezug auf die kürzlich in diesen Blättern erschienenen Mittheilungen der HH. Loew und Bokorny (S. 2508 des vorigen Jahrganges) erlaube ich das Folgende erwidernd hervorzuheben.

1. Ich habe meines Wissens in keiner meiner Arbeiten die Ansicht geäussert, dass kein chemischer Unterschied zwischen leben-

dem und todtem Protoplasma bestünde«. Ich zweifle vielmehr gar nicht daran, dass auch chemische Differenzen vorhanden sind zwischen einem lebenden und einem abgestorbenen Organismus. Das Protoplasma aber ist ein Organismus, kein »Körper« im Sinne der Chemiker.

2. Ich finde vor der Hand dafür keinen Anhaltspunkt, dass die von Krätzschmar und mir aufgefundenen reducirenden Substanzen theilweise wirklich Formaldehyd seien, und habe dies auch nicht behauptet. Vorwiegend vermuthe ich darin nur nähere Abkömmlinge des Formaldehyds von verhältnissmässig niedrigem Molekulargewicht und theilweise tief liegendem Siedepunkt; denn die flüchtigere der beiden Modificationen gelang es uns bei rectificirender Destillation in Tropfenform an den Wänden einer, von einer Kältemischung umgebenen Vorlage zu condensiren, während diese Tropfen nach Entfernung der Kältemischung sich sogleich verflüchtigten. Diese flüchtigere Modification unserer Substanz wurde in den oberirdischen Theilen einer sehr grossen Zahl von Blüthenpflanzen aus den verschiedensten Familien gefunden, in keiner untersuchten Species vermisst; aus der Algengruppe der Conjugaten wird nur *Mougeotia genuflexa* untersucht und auch diese enthält den flüchtigen, reducirenden Stoff. Wenn derselbe in einzelnen Pflanzen sich nicht sollte nachweisen lassen, so liegt die Vermuthung nahe, dass derselbe in ihnen nicht zu irgend einer erheblichen Anhäufung gelangt. Derselbe findet sich in einzelnen Species in nicht unbeträchtlicher Quantität und in nahe verwandten Arten wiederum nur in Spuren, der Coëfficient, welcher den Grad seiner Anhäufung ausdrückt, kann daher leicht einmal auf Null herabsinken; daraus darf nicht gefolgert werden, dass die Substanz in der betreffenden Pflanze nicht doch vorübergehend gebildet wurde.

3. Wenn Loew und Bokorny es für »nicht unmöglich« halten, dass die weniger flüchtige reducirende Substanz der Pappel- und Weidenblätter Salicylaldehyd sei, so halte ich dies aus dem Grunde für unmöglich, weil Tollens[1]) gezeigt hat, dass Benzaldehyd und Salicylaldehyd Fehling'sche Lösung nicht zu reduciren vermögen.

4. Die vorläufige Mittheilung über flüchtige reducirende Substanzen in chlorophyllhaltigen Pflanzentheilen, welche ich S. 2144 ff. des laufenden Jahrgangs dieser Berichte gab, und welche später durch eine ausführliche Arbeit ersetzt werden soll, ist vor dem Erscheinen der Schrift von Loew und Bokorny[2]) abgefasst worden und konnte nur die ebenfalls provisorische Mittheilung dieser Beobachter in Pflüger's Archiv berücksichtigen. Nach dem Studium dieser grösseren Publi-

[1]) Diese Berichte S. 1950 des vorigen Jahrganges.
[2]) Die chemische Ursache des Lebens. München 1881.

kation bin auch ich zu der Ansicht gelangt, dass die von den Verfassern beschriebenen reducirenden Eigenschaften von Zellen auf einer anderen Substanz als auf den von mir beobachteten beruhen, wenn auch keinen Zweifel unterliegt, dass die letzteren, wo sie in einer Zelle in beträchtlicher Menge vorhanden sind, ähnliche Erscheinungen, wie die von Loew und Bokorny angegebenen, müssen hervorrufen können.

5. An der Richtigkeit der Beobachtungen von Loew und Bokorny ist mir niemals der geringste Zweifel aufgestiegen, und wo ich dieselben an chlorophyllhaltigen Pflanzentheilen wiederholte, kann ich sie bestätigen. Nur bin ich ausser Stande mich den Deutungen, welche diese Autoren ihren wichtigen und interessanten Beobachtungen geben, sowie den Schlüssen, welche sie daraus ziehen, durchweg anzuschliessen.

Namentlich vermag ich nach wie vor in dem von Loew und Bokorny beobachteten Reduktionsvermögen keinen ganz allgemeinen Fundamentalunterschied des lebenden vom todten Eiweiss zu erblicken. Denn die Funktionen des Lebens kommen den thierischen Zellen, den Pilzzellen und den Wurzelzellen doch zweifellos ebensogut zu wie den chlorophyllführenden Pflanzenzellen. Wenn daher die Verfasser eine sichere Abscheidung von Silber nur in den Zellen chlorophyllbesitzender Pflanzen erhielten, während thierische Zellen, Pilzzellen, sowie die Zellen der Wurzeln von Pisum und Zea sich negativ oder zweifelhaft verhielten, so erblicke ich vor der Hand in jenem Reduktionsvermögen eine Eigenschaft des Protoplasma der chlorophyllbesitzenden Gewächse, die darum natürlich keine Funktion des Chlorophyllfarbstoffs zu sein braucht.

Vielleicht wird es den Verfassern gelingen, diese meine Bedenken, welche die Wichtigkeit ihrer Entdeckungen in keiner Weise schmälern sollen, durch neue Thatsachen zu zerstreuen; bevor das aber nicht geschehen ist, muss ich dieselben aufrecht erhalten.

---

22. B. Brauner: Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle.

[Auszug aus einer der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegten Abhandlung.] [1])

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

Seitdem Mendelejeff's[2]), auf die Bestimmung der spec. Wärme des metallischen Ceriums gestützte Ansicht über die Atomgewichte der seltenen Erdmetalle, durch die Untersuchungen von Cleve[3]) und

---

[1]) Vorgetragen in der Sitzung der chemischen Section der 54. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Salzburg am 21. September 1881.

[2]) Mendelejeff, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8. 133 sq.

[3]) Cleve, Bull. Soc. Chim. (2) 21, 203.

Nilson[1]), besonders aber durch die von Hillebrand[2]) ausgeführte Bestimmung der specifischen Wärme von Cer, Lanthan und Didym, bestätigt wurde, nehmen die meisten Chemiker die neuen Atomgewichte als richtig an. Die Frage nach der Stellung der Ceritmetalle im periodischen System wurde aber noch nicht befriedigend beantwortet, obwohl mehrere Chemiker ihre Ansichten darüber geäussert haben. Mendelejeff stellt das Cer (Ce = 140) in die vierte Gruppe, ist aber über die Stellung des Lanthans und Didyms im Zweifel. Loth. Meyer[3]) stellt das Cer (Ce = 137) in die dritte, das Lanthan (La = 139) in die vierte, und das Didym (Di = 147) provisorisch in die sechste Gruppe, später aber stellt er[4]) alle drei Elemente (La = 139, Di = 140, Ce = 141) in die dritte Gruppe. Der Verfasser der vorliegenden Zeilen[5]) hatte vor einigen Jahren die Vermuthung ausgesprochen, dass den Ceritmetallen die folgende Stellung in der 8. Reihe des Systems zukommt:

III	IV	III–V
La	Ce	Di
139	141.6	147.

Die nachfolgende Untersuchung, deren Hauptresultate hier kurz mitgetheilt sind, wurde zu dem Zwecke unternommen, um die Ceritmetalle mit Rücksicht auf das periodische System der Elemente zu studiren, die Richtigkeit der obigen Ansichten zu prüfen, und Thatsachen zur Ermittelung der Stellung der erwähnten Metalle im System aufzufinden.

A) Ceriumtetrafluorid. Eine solche Verbindung sollte das Cerium liefern[6]), wenn ihm die von Mendelejeff ertheilte Stellung im System zukommt. Wenn auch vielleicht Berzelius[7]) einen solchen Körper unter den Händen gehabt hat, so geht doch aus keiner Analyse mit Bestimmtheit hervor, ob die Verbindung ein Fluorid, ein Doppelfluorid oder etwa ein Oxyfluorid war. Ferner wird das Mineral »Fluocerit« gewöhnlich für CeF_4 gehalten, doch ergiebt sich aus der Analyse von Berzelius eher die Formel $Ce_2F_6 + H_2O$. Für die Formel CeF_4 enthielt der Körper jedenfalls zu viel Cerium.

Durch wiederholte Fällung als basisches Sulfat und mehrmalige Behandlung des Hydroxyds mit Chlorgas stellte ich zunächst das Hydrat $Ce_2O_4 + 3H_2O$ dar, dessen salzsaure Lösung das Funkenspectrum des reinen Ceriums lieferte. Durch Behandeln des Hydrats

---

[1]) Nilson, diese Berichte VIII, 655; IX, 1056, 1142, 1722.
[2]) Hillebrand, Pogg. Ann. 158, 71.
[3]) Lothar Meyer, Mod. Theorien III. Aufl. 293.
[4]) Lothar Meyer, Mod. Theorien IV. Aufl. 138.
[5]) Brauner, diese Berichte XI, 873. Note.
[6]) Mendelejeff, Ann. Chem. Pharm. 168, 56. Note.
[7]) Berzelius, vgl. Gmelin-Kraut's Handbuch II. 1, 520.

mit wässeriger Flusssäure erhielt ich ein amorphes bräunliches Pulver, dessen Analyse zu der Formel: $CeF_4 + H_2O$ führte.

	Berechnet	Gefunden I	II	III
Ce	60.00	60.83	—	60.49
4F	32.34	31.02	—	—
H_2O	7.66	—	7.22	—
	100.00.			

Beim Erhitzen liefert dasselbe unter anderen Produkten[1]) ein chlorähnliches Gas, welches aus Jodkalium freies Jod ausscheidet.

Doppelsalz des Certetrafluorids. Beim Behandeln des frischgefällten Ceroxydhydrats mit einer Lösung von Kaliumhydrofluorid erhält man ein weisses, in Wasser unlösliches Krystallpulver von der Zusammensetzung $3KF . 2CeF_4 + 2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden I	II	III	IV	V
3K	18.17	19.61	19.33	—	—	—
2Ce	43.79	42.39	42.31	43.39	43.25	—
11F	32.45	—	—	32.32	32.33	—
$2H_2O$	5.59	—	—	—	—	5.31
	100.00.					

B) Didymsuperoxyd. Dass das Didym neben dem grauen Oxyd (jetzt Di_2O_3) ein höheres Oxyd von brauner Farbe bildet, war schon Mosander bekannt, aber Marignac[2]), Hermann[3]) und Zschiesche[4]) gelang es nicht seine wahre Zusammensetzung zu ermitteln. Diese Forscher fanden nur, dass sich dasselbe von dem niederen Oxyd durch einen sehr geringen Mehrgehalt an Sauerstoff unterscheidet. Erst Frerichs und Smith[5]) ist es gelungen ein Didymsuperoxyd darzustellen, welches auf 100 Theile Di_2O_3 7.13 Theile überschüssigen Sauerstoff enthält. Aus diesen Zahlen folgt die Formel Di_4O_9.

Lothar Meyer[6]) betrachtet diese Formel, wohl mit Recht, als zweifelhaft.

Der Verfasser der vorliegenden Zeilen hatte (a. a. O.) zuerst die Vermuthung ausgesprochen, dass dem Didympentoxyd in reinem Zustande die Formel Di_2O_5 zukäme, und aus diesem Grunde stellte er das Didym unter die drei-fünfwerthigen Elemente (fünfte Gruppe im

---

[1]) Vgl. Brauner, diese Berichte XIV, 1944.
[2]) Marignac, Ann. chim. phys. [4] 38, 148.
[3]) Hermann, Journ. f. pract. Chem. 82, 385.
[4]) Zschiesche, Journ. f. pract. Chem. 104, 74.
[5]) Frerichs und Smith, Ann. Chem. Pharm. 191, 331.
[6]) Lothar Meyer, Mod. Theorien, 3. Aufl. 322.

System). Cleve[1]) und Nilson[2]) halten das Oxyd für DiO_2, Mendelejeff[3]) betrachtet es entweder als Di_2O_5 oder für DiO_2.

Cleve[4]) wiederholte die Darstellung nach Frerichs und Smith, konnte aber zu einem Oxyd Di_4O_9 nicht gelangen; sein braunes Oxyd verlor beim Glühen im Wasserstoff nur 0.98 pCt. Sauerstoff.

Um die wahre Zusammensetzung des Didymsuperoxyds zu ermitteln, stellte ich zunächst reine Didympräparate dar. Das rohe Didymsulfat wurde durch eine lange Reihe von Krystallisationen gereinigt, und endlich die partielle Fällung mit Oxalsäure und Ueberführen des Niederschlages in wasserfreies Didymsulfat so lange wiederholt, bis das letzte Produkt als Chlorid geprüft das Funkenspectrum des reinen Didyms zeigte. Bei der Atomgewichtsbestimmung erhielt ich folgende Zahlen:

Versuch	Gewogene Erde[5])	Gebildetes Sulfat	Procente im Sulfat an Di_2O_3	an SO_3	Atomgewicht des Didyms
I	0.82867	1.41228	58.676	41.324	146.55
II	0.82183	1.40050	58.681	41.319	146.58
III	1.18879	2.04273	58.685	41.315	146.60
		Mittel:	58.681	41.319	146.58

Für O = 16, S = 32.074 ist Di = 146.58, für H = 1, O = 15.96 ist Di = 146.18.

Die Darstellung des Didymsuperoxyds im reinen Zustande ist mir erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen.

Nach Frerichs und Smith's ursprünglicher Angabe lässt sich ein Oxyd Di_4O_9, wie ich, übereinstimmend mit Cleve fand, nicht darstellen. 100 Theile Didymoxyd nahmen nur 1.22, 2.77, 2.18, 3.55 Sauerstoff auf. Da weder Auskochen des braunen Oxydgemisches mit verdünnter Salpetersäure (Hermann), oder mit Salmiaklösung (Marignac), nach Schmelzen des Oxyds mit Aetzkali und Kaliumchlorat oder Behandeln mit unterchloriger Säure, zu einem höheren Oxyd führt, so versuchte ich das Didymsuperoxyd auf einigen neuen Wegen darzustellen.

---

[1]) Cleve, Bihang tillk. Sv. Vet. Ak. Handl. Bd. 2, 88.
[2]) Nilson, diese Berichte VIII, 655.
[3]) Mendelejeff, Grundlagen der Chemie, 3. Aufl. 936.
[4]) Cleve, diese Berichte XI, 910.
[5]) Die Gewichtsbestimmungen wurden mit Hilfe einer sehr empfindlichen Oertling'schen Wage ausgeführt, an der man die Schwingungen mit einem Teleskop beobachten konnte.

Bei der Elektrolyse von Didymsalzen (Nitrat, Acetat) findet nur am negativen Pole eine Ausscheidung von basischen Salzen statt.

Beim Auflösen einer gewogenen Menge reinen Ceroxydhydrats mit bekanntem Cergehalt und einer gewogenen Menge Di_2O_3, Eindampfen und schwachem Glühen des Gemenges der Nitrate, nahmen 100 Theile Didymoxyd, 7.7 Theile Sauerstoff auf, die aber bei weiterem Glühen wieder entweichen. In dem Rückstande ist das Didymoxyd mit Ceroxyd verbunden, und lässt sich weder durch Ammoniaksalze, noch durch Salpetersäure von Cer trennen.

Durch Versetzen einer Lösung von Didymnitrat und Wasserstoffsuperoxyd mit verdünnter Aetzkalilösung zur schwach alkalischen Reaktion erhielt ich ein Hydrat des Didympentoxyds: $Di_2O_5 + 3H_2O$ als schleimigen Niederschlag, der in dünnen Schichten grünlichgrün, in dicken gräulichroth erscheint, und im Vacuum zu einem röthlichweissen Pulver eintrocknet.

Berechnet für $Di_2O_5 + 3H_2O$		Gefunden
Di_2O_3	79.87	78.48
O_2	7.49	(8.51)
$3H_2O$	12.64	13.01
	100.00.	100.00.

Die Verbindung ist den Hydraten von Lanthan und Cer analog zusammengesetzt. Nur der Sauerstoffgehalt wächst mit wachsendem Atomgewicht:

$$La_2O_3 + 3H_2O,$$
$$Ce_2O_4 + 3H_2O,$$
$$Di_2O_5 + 3H_2O.$$

Wasserfreies Didympentoxyd erhielt ich durch vorsichtiges Zersetzen des basischen Nitrats bei beginnender Rothgluth im Porcellanschiffchen im Sauerstoffstrome nach der Gleichung:

$$Di_2O_3 . 2N_2O_5 + xO = Di_2O_5 + 4NO_2 + xO.$$

Bei der Analyse fand ich als Mittel von mehreren Versuchen, dass das Pentoxyd auf 100 Theile Di_2O_3 9.44 Theile Sauerstoff enthält. Die Formel Di_2O_5 verlangt 9.38 Theile Sauerstoff. In Procenten ausgedrückt:

	Berechnet	Gefunden
Di_2O_3	91.42	91.37
O_2	8.58	8.63
	100.00.	100.00.

Das Didympentoxyd stellt eine in der Hitze schwarzbraune, beim Erkalten chocolatbraune poröse Masse dar. Sein specifisches Gewicht ist = 5.368 bei 15° (Mittel von 5 Versuchen), das specifische Volum für $\frac{1}{2} Di_2O_5$ = 34.8.

Beim Erhitzen im Platintiegel zur Rothgluth verliert es den grössten Theil seines Sauerstoffs (durch Entzünden eines glimmenden Holzspans nachweisbar), beim Glühen über dem Gebläse hinterbleibt reines Didymoxyd. Im Wasserstoffstrome beginnt es erst bei angehender dunkler Rothgluth reducirt zu werden. Das dabei gebildete Wasser reagirt neutral.

In verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure ist es in der Kälte ohne Gasentwickelung löslich, in concentrirteren Säuren unter Freiwerden von ozonhaltigem Sauerstoff. Beim Lösen in Salzsäure wird nur wenig Chlor frei; in Flusssäure löst es sich nicht. In einer kalten Lösung von Ammoniumnitrat ist es nur wenig löslich Eine bestimmte Menge Ammoniumnitratlösung nimmt folgende Mengen von Didympentoxyd, Didyntrioxyd und Lanthanoxyd auf:

$$1\,Di_2O_5,\ 10\,Di_2O_3,\ 29\,La_2O_3.$$

Dieses Verhalten lässt sich zu einer quantitativen Trennung von Lanthan und Didym zwar noch nicht verwenden, führt aber zur bequemen Bereitung von nahezu reinen Lanthan- und Didympräparaten. Zu diesem Zwecke behandelt man ein (von Cer und Yttrium befreites) Gemenge von Lanthanoxyd und Didympentoxyd mit einer Quantität neutraler Ammoniumnitratlösung, die gerade hinreicht, die Hälfte der Oxyde in Lösung zu bringen (31 g NH_4NO_3 nehmen etwa 0.588 La_2O_3 auf). Dasselbe Verfahren wiederholt man unter Benutzung kleinerer Mengen Nitratlösung 2—3mal sowohl mit dem ungelösten Rückstande, als auch mit den in Lösung gegangenen Antheilen.

Folgendes ist das bisherige Ergebniss der Versuche zur Darstellung der Salze des Pentoxyds. Beim Eindampfen der Lösungen des Pentoxyds in Säuren, im Vacuum erhielt ich bisher nur Salze des Trioxyds. Beim Versetzen der schwefelsauren Lösung des Pentoxyds mit Kaliumsulfat erhält man nur das Salz $Di_2O_3 . 3SO_4 + 3(K_2O . SO_3)$. Beim Versetzen einer mit H_2O_2 gemischten Lösung des Didymsulfats mit K_2SO_4 erhielt ich das Salz $Di_2O_3 . 3SO_3 + 4(K_2O . SO_3)$.

Beim Eindampfen und Schmelzen des Didympentoxyds mit saurem Kaliumfluorid erhielt ich nur die Salze: $3KF . 2DiF_3 + H_2O$ und $3KF . 3DiF_3 + H_2O$. Beim Behandeln des Pentoxydhydrats in der Kälte mit saurem Kaliumfluorid erhielt ich das Salz: $3KF . 3DiF_3 + 3H_2O$ [1]).

Es ist mir, wie man sieht, bisher nicht gelungen ein Salz darzustellen, in welchem fünfwerthiges Didym als elektropositiver oder negativer Bestandtheil fungiren würde. Dies erklärt sich bei Betrachtung der sterischen Constitution der Didymoxyde:

---

[1]) Die drei zuletzt angeführten Salze sind die ersten Doppelfluoride eines dreiwerthigen seltenen Erdmetalls.

Vol. $^1/_2 Di_2O_3 = 24.5$; Vol. Di = 22.4; Volum für 1 Sauerstoffatom im Di_2O_3 ergiebt sich zu + 1.4.

Vol. $^1/_2 Di_2O_5 = 34.8$; Vol. $^1/_2 Di_2O_3 = 24.5$; Volum für das vierte und fünfte Sauerstoffatom im Di_2O_5 ergiebt sich zu + 10.3, also eine Zahl, wie sie bei basischen Oxyden nicht mehr vorkommt.

Die vollständige Ueberführbarkeit des Didymoxyds in das Pentoxyd ist die einzige chemische Reaktion zur Erkennung der Reinheit der Didympräparate.

Reine Lanthanpräparate wurden durch sechsmaliges Umkrystallisiren von rohem Lanthansulfat (durch Ausscheiden bei 35°) und mehrmaliges Erschöpfen mit Ammoniumnitrat dargestellt. Das Chlorid lieferte das Funkenspectrum des reinen Lanthans. Das Atomgewicht wurde im Mittel zu 138.88 gefunden, übereinstimmend mit Marignac und Cleve u. A. Demnach ist die runde Zahl 139 als das wahre Atomgewicht dieses Elementes anzusehen. Präparate, welche auf die Zahl $\overset{III}{La} = 135$ oder $\overset{IV}{La} = 180$ hinzudeuten schienen, erwiesen sich bei der spectroscopischen Prüfung des elektrischen Funkens als yttriumhaltig.

---

23. B. Brauner: Ueber die Stellung der seltenen Erdmetalle im periodischen System der Elemente.

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

Von der Beantwortung der Frage über die Stellung der seltenen Erdmetalle im periodischen System scheint die weitere Giltigkeit des letzteren wesentlich abhängig zu sein. Die HH. Nilson und Pettersson[1]) bemerken am Schlusse ihrer Abhandlung über das Beryllium: »Und wenn einmal die Chemie der seltenen Erdmetalle durchforscht wird, wohin kommen dann alle die Grundstoffe, deren Zahl schon heute eine so unerwartete Höhe erreicht hat und ohne Zweifel noch grösser werden wird? Bei Betrachtung sämmtlicher dahin gehörender Elemente, deren Atomgewichte noch nicht sicher festgestellt sind, bemerken wir, dass die Schwierigkeiten schon jetzt gross, ja unüberwindlich sind, wenn es gilt eine Stelle für Erbium und Itterbium mit ihren genau fixirten Atomgewichten Er = 166 und Yb = 173 zu finden, welche ihre Verwandtschaften mit anderen ihnen nahestehenden Grundstoffen ausdrücken könnte. Nach alledem dürfte man sagen, dass das periodische Gesetz in seinem jetzigen Zustande kaum als ein adäquater Ausdruck unserer gegenwärtigen Kenntniss der Elemente angesehen werden kann.«

[1]) Nilson und Pettersson, diese Berichte XIII, 1459.

Die schwedischen Gelehrten gehen dabei stillschweigend von der Annahme aus, dass die hauptsächlichsten, d. h. die für die Valenz am meisten charakteristischen Oxyde der Elemente: Beryllium, Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Didym, Terbium, Samarium, Yα, Yβ (von Marignac) Erbium, Holmium und Thullium (Cleve), Ytterbium und der noch sehr ungenügend studirten Elemente X (Soret) und Decipium (Delafontaine) nach der Formel R_2O_3 zusammengesetzt sind, und deshalb alle diese Elemente in die dritte Gruppe des Systems gestellt werden müssten. In dieser Gruppe giebt er aber höchstens sechs Plätze, die von solchen Elementen eingenommen werden könnten, während alle angeführten sechzehn Erdmetalle darin keineswegs unterzubringen sind.

Aus den in der vorhergehenden Abhandlung kurz angeführten Versuchen geht hervor, dass nicht alle seltenen Erdmetalle nach der Zusammensetzung der Oxyde R_2O_3, d. h. in die dritte Gruppe in's System zu stellen sind.

Das Cerium findet, mit dem Atomgewicht 141 (Hillebrand, Bührig) und dem höheren Oxyd CeO_2, seine Stellung in der IV. Gruppe, 8. Reihe (vergl. die beigefügte Tafel). Das Ceroxyd ist bekanntlich beim Glühen, selbst im Wasserstoffgase, sehr beständig, und bildet Salze, welche denen der übrigen Elemente der vierten Gruppe analog zusammengesetzt sind, z. B. die Sulfate (abgesehen von dem theils noch unbekannten Krystallwassergehalt):

$$Ti\,O_2 . 2SO_3$$
$$Zr\,O_2 . 2SO_3$$
$$Sn\,O_2 . 2SO_3$$
$$Ce\,O_2 . 2SO_3$$
$$Th\,O_2 . 2SO_3.$$

Für die Stellung des Ceriums in der IV. Gruppe sprechen auch die Verbindungen:

$$CeF_4 + H_2O \text{ und}$$
$$3KF . 2CeF_4 + 2H_2O.$$

Das Cerium kommt den Elementen jener Gruppe auch durch den Umstand nahe, dass es neben Verbindungen nach der höheren Form RX_4 auch solche nach der niederen Form RX_3 bildet:

Nach RX_4	CO_2	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	SnO_2	CeO_2	PbO_2	ThO_2
	CCl_4	$SiCl_4$	$TiCl_4$	$ZrCl_4$	$SnCl_4$	CeF_4[1])	$PbCl_4$	$ThCl_4$.
Nach RX_3	(C_2O_3)	—	Ti_2O_3	—	—	Ce_2O_3	Pb_2O_3	—
	C_2Cl_6	Si_2Cl_6	Ti_2Cl_6	—	—	Ce_2Cl_6	—	—

Das Didym kommt, mit dem Atomgewicht 146.6 und den Verbindungen:

$$Di_2O_5 \text{ und } Di_2O_5 + 3H_2O$$

[1]) Oder $CeCl_4$, welches aber nur als gelbbraunes Salz in Lösung bekannt ist.

in die V. Gruppe, 8. Reihe zu stehen. Das Vanadium und Wismuth, welche ebenfalls zu der fünften Gruppe im System gehören, geben Pentoxyde, die gleich dem Didympentoxyd als Superoxyde reagiren.

Das specifische Volum des Didympentoxyds, Vol. $^1/_2\,Di_2O_5$ ist = 34.8, und mit dieser Zahl findet das Didym seine Stellung in der V. Gruppe, 8. Reihe, wenn man die specifischen Volumina der höheren Oxyde dem periodischen System entsprechend anordnet[1]). Dasselbe gilt von dem Volum eines Atoms Sauerstoff in den höheren Oxyden:

	V	Nb	Di	Ta
	+ 6.6	+ 6.6	+ 5.0	+ 4.8.

Eine fernere Analogie mit den Elementen der fünften Gruppe findet das Didym auch darin, dass es ein Bestreben zeigt, die niedere Form RX_3 in seinen Verbindungen anzunehmen. Dies ist besonders auch beim Wismuth der Fall, so dass geraume Zeit von fünfatomigen Verbindungen dieses Elementes gar keine Rede war[2]). Folgende Zusammenstellung zeigt die analogen Verbindungen der drei- bis fünfwerthigen Elemente:

Nach RX_5	N_2O_5	P_2O_5	V_2O_5	As_2O_5	Nb_2O_5	Sb_2O_5	Di_2O_5	Bi_2O_5
Nach RX_3	N_2O_3	P_2O_3	V_2O_3	As_2O_3	Nb_2O_3	Sb_2O_3	Di_2O_3	Bi_2O_3
	NCl_3	PCl_3	VCl_3	$AsCl_3$	$NbCl_3$	$SbCl_3$	$DiCl_3$	$BiCl_3$
	NOCl	—	VOCl	AsOCl	—	SbOCl	DiOCl	BiOCl.

Nicht nur die Elemente der 8. Reihe (vom Cer angefangen), sondern auch die der 11. Reihe treten, neben den Grenzformen, meistens mit niederen Verbindungsformen auf:

Gruppe:	I	II	III	IV	V
	Au_2O	Hg_2O_2	Tl_2O_3	Pb_2O_4	Bi_2O_5
		Hg_2O	Tl_2O	Pb_2O_3	Bi_2O_4
				Pb_2O_2	Bi_2O_3
					Bi_2O_2.

Dass das Lanthan, La = 139, mit dem Oxyd R_2O_3 in der III. Gruppe, 8. Reihe als Analogon von Sc, Y und Yb seinen Platz findet, dürfte wohl jetzt allgemein angenommen werden. Demnach finden die Ceritmetalle mit den Atomgewichten, die ihnen auch der Dulong-Petit'schen Regel zufolge zukommen, ihre Stellung im System als:

III	IV	V
La	Ce	Di
139	141.6	146.6.

Wenn es bisher nicht gelungen ist, auch für die übrigen seltenen Erdmetalle die entsprechenden Plätze im System zu finden, so dürfte die Ursache davon vorzugsweise darin liegen, dass die meisten dieser Elemente noch nicht mit Rücksicht auf das periodische System

[1]) Vergl. Brauner und Watts, diese Berichte XIV, 48.

[2]) Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, S. 175.

der Elemente studirt sind. Erst nachdem die zahlreichen seltenen Erden im reinen Zustande dargestellt und ihre, sowie ihrer Verbindungen Eigenschaften studirt sind, wenn wir ferner bei den meisten die Zusammensetzung der höheren Oxyde festgestellt haben, erst dann wird es hoffentlich gelingen, auch die übrigen seltenen Erdmetalle in das natürliche System der Elemente einzureihen.

Aus der beigefügten Tafel sieht man, dass es bereits gelungen ist, die besser studirten seltenen Erdmetalle im periodischen System unterzubringen. So steht das Beryllium[1]), dessen Oxyd eine zweiwerthige seltene Erde ist, als II—2[2]). In der dritten Gruppe stehen das Sc, Y, La, Yb, in der vierten befindet sich neben Titan und Zirkonium das Cer und Thorium, in der fünften bis jetzt nur das Didym.

Die Frage über die Stellung der unzureichend studirten Elemente lässt sich selbstverständlich noch nicht mit Bestimmtheit beantworten, doch es lässt sich vermuthen, dass das Terbium, Tb = 148—149 mit einem höheren Oxyd Tb_2O_6 in die sechste (VI—8) und das Erbium, Er = 166 mit einem Superoxyd Er_2O_5 in die fünfte Gruppe (V—9) eingereiht werden könnten. Der Verfasser erlaubt sich an die Chemiker, denen solche äusserst seltene Präparate zur Verfügung stehen, die Bitte zu richten, zur Darstellung von höheren Oxyden Versuche anzustellen, da er dieselben, aus naheliegenden Gründen, selbst nicht ausführen kann.

Es ist jedenfalls etwas frühzeitig das periodische System in seiner jetzigen Form zu verwerfen, bevor die seltenen Elemente in der oben angedeuteten Richtung studirt sind. Im Gegentheil erweist sich das periodische System schon jetzt in vielen Fällen als Grundlage und Richtschnur bei Experimenten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Als Beweis davon, möchte ich nur die verdienstvollen Untersuchungen von Seubert[3]) über die Atomgewichte von Iridium und Platin, oder die von Zimmermann[4]) über die Verbindungen des Urans, anführen.

In Bezug auf einige andere, von den HH. Nilson und Petterson gegen das periodische System gemachte Einwände erlaube ich mir auf meine ausführliche Abhandlung (Monatshefte der Chemie) hinzuweisen.

Owens College, Manchester.

---

[1]) Vergl. Brauner, diese Berichte XIV, 53.

[2]) So bezeichne ich der Kürze halber nach Mendelejeff mit der römischen Zahl die (verticale) Gruppe, und mit der arabischen die (horizontale) Reihe, um die Stellung des Elementes im System anzudeuten.

[3]) Seubert, diese Berichte XI, 1767; XIV, 865.

[4]) Zimmermann, diese Berichte XIV, 440 und 1934.

Gruppen	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Reihen	(RX_7) R_2O	(RX_6) R_2O_2	(RX_5) R_2O_3	RH_4 R_2O_4	RH_3 R_2O_5	RH_2 R_2O_6	RH R_2O_7	(R_2H) (R_2O_8) } Verbindungsformen
1.	1 Li							
2.	Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
3.	23 Na	24 Mg	27 Al	28 Si	31 P	32 S	35.5 Cl	
4.	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56, Co 59, Ni 59, Cu 63
5.	(63 Cu)	65 Zn	69 Ga	72 ?	75 As	78 Se	80 Br	
6.	Rb 85	Sr 87	Y 89	Zr 90	Nb 94	Mo 96	? 100	Ru 104, Rh 104, Pd 106, Ag 108
7.	(108 Ag)	112 Cd	114 In	118 Sn	120 Sb	126 Te	127 J	
8.	Cs 133	Ba 137	La 139	Ce 141.6	Di 146.7	Tb 148.8 ?	Sm 150 ?	? 152, ? 153, ? 154, ? 156
9.	156 ?	158 ?	? 159 Ya?	162 ?	166 Er?	167 ?	? 169 Tm?	
10.	? 170	? 172	Yb 173	? 177	Ta 182	W 184	? 190	Os 193 [1]), Jr 193, Pt 195, Au 197
11.	(197 Au)	200 Hg	204 Tl	207 Pb	210 Bi	? 214 Ng?	219 ?	
12.	? 221	? 225	? 230	Th 234	? 237	U 240	? 244	

[1]) Aus der Dampfdichte des OsO_4 (Deville und Debray, Ann. chim. phys. (3) 56, 476) ergiebt sich die Zahl 193 als Atomgewicht des Osmiums.

Nachschrift. Soeben habe ich das 8. Heft des Journals der russisch chemischen Gesellschaft erhalten, und ersehe daraus, dass Hr. Mendelejeff in der Sitzung der Gesellschaft vom 20. October eine längere Mittheilung über die seltenen Erdmetalle gemacht hat, deren Hauptinhalt ich hier kurz anführen will.

Gegenwärtig sind neben den Elementen Ce, La, Di, Y nur das Scandium Sc und Ytterbium Yb als genügender untersucht anzusehen. Die übrigen Erdmetalle, besonders diejenigen mit Absorptionsspectrum enthalten höchst wahrscheinlich noch Beimischungen. Vom ehemaligen »Erbium« wurde z. B. nachgewiesen, dass es neben Er noch Sc, Yb, Tb u. s. w. enthält. Das Scandium besitzt unzweifelhaft die Stellung III—4, da die Eigenschaften seiner Verbindungen mit denen des hypothetischen »Ekabors« übereinstimmen. Ebenso stehen die Elemente Y, La, Ce, Th in den paaren Reihen des Systems, in der Nähe von Ti, Zr, Nb, Ta, mit denen sie auch in der Natur gemeinschaftlich vorkommen. Auch die Haupteigenschaften des Ytterbiums Yb = 173 entsprechen denen der analogen Elemente Sc = 44, Y = 89, La = 138; nur das specifische Volum des Oxyds ist etwas kleiner, als man erwarten würde. Die Stellung des Didyms in der V. Gruppe, mit dem niederen Oxyd Di_2O_3 und dem höheren Oxyd Di_2O_5 wurde jetzt durch neue, noch nicht publicirte und mir (Mendelejeff) brieflich mitgetheilte Untersuchungen des Hrn. Brauner festgestellt.

Demnach finden die best studirten seltenen Erdmetalle schon jetzt einen bestimmten Platz in dem periodischen System der Elemente, und es ist bis jetzt nicht nothwendig, wie die HH. Nilson und Pettersson (diese Berichte XIV, 1459) meinen, dieses System umzuändern; die übrigen Erdmetalle müssen besser studirt werden, bevor man über dieselben richtig urtheilen kann. Hr. Mendelejeff hält die folgenden Umstände, die bisher bei Untersuchungen über seltene Erden nur wenig in Betracht gezogen wurden, für besonders wichtig: 1) Darstellung und Studium der höheren Oxydationsstufen, besonders ihre Bildung bei Gegenwart von Alkalien und kräftigen Oxydationsmitteln; 2) die Möglichkeit der Existenz basischer Salze, wie UO_2X_2, $ZrOX_2$ und 3) die Existenz verschiedener Modificationen desselben Oxyds (z. B. Thorerde). Hr. Mendelejeff zeigt auf einer Tabelle (auf welcher er den seltenen Elementen Be, Sc, Y, La, Ce, Di, Yb und Th dieselben Stellungen ertheilt, wie dies in der oben angeführten Tafel der Fall ist, B. B.), dass neben den besser studirten Erdmetallen für die unzureichend studirten noch mehrere freie Plätze im System bleiben.

Hr. Mendelejeff bemerkt ferner, dass das von den HH. Nilson und Pettersson vorgeschlagene Zurückgehen auf die ehemalige Formel der Beryllerde Be_2O_3 nicht zulässig sei, denn bei dem Uebergang vom Li zum B und C durch Be sei für das letztere genau die-

selbe Zahl als Atomwärme zu erwarten gewesen, wie sie von den genannten Forschern für das Beryllium gefunden wurde. Mit abnehmender Flüchtigkeit nimmt die Atomwärme ab in der
Reihe: Li (6.6), Be (3.8), B (2.6), C (2.4), ebenso wie in der
Reihe: Na (6.7), Mg (5.9), Al (5.5), Si (4.6).

10. December 1881.

24. Robert Otto: Synthese der sogenannten Alkyldisulfoxyde.

[Aus dem chem. Laborat. der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Die Synthese der Sulfone aus den Alkalisalzen der Sulfinsäuren und den Halogenverbindungen der Alkoholradikale, welche ich gelegentlich meiner zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren unternommenen Arbeit aufgefunden und über die ich bereits der Gesellschaft Bericht erstattet habe[1]), veranlasste mich zu erforschen, ob durch Einwirkung jener Alkylverbindungen auf die Alkalisalze derjenigen Säuren, welche sich durch ein Plus eines Atomes Schwefel von den Sulfinsäuren unterscheiden, gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}RSO_2\\M\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}R\\X\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}RSO_2\\R\end{matrix}\right\}S + MX,$$

worin R ein einwerthiges Alkyl, M ein Alkalimetall und X ein Halogen bedeutet, Thiosäther sich bilden und eventuell ob diese mit den Alkyldisulfoxyden, d. h. den Körpern identisch seien, welche ich auf Grund der in Gemeinschaft mit C. Pauly studirten Reaktionen des Benzol- und Toluoldisulfoxyds, sowie der entsprechenden Aethylverbindung, als Aether von Thiosulfonsäuren ansprechen zu dürfen glaubte, obschon damals keiner der zahlreichen Versuche, die wir in der Absicht unternahmen, sie dieser Ansicht entsprechend darzustellen, den gewünschten Erfolg hatte[2]). Nachdem ich bereits in einer kurzen Notiz zur Kenntniss der Gesellschaft gebracht habe, dass bei Einwirkung von Bromäthyl auf thiobenzolsulfonsaures Kalium in alkoholischer Lösung sich ein Körper bilde, dessen chemisches Verhalten

[1]) Diese Berichte XIII, 1272.

[2]) Vergl. C. Pauly und R. Otto: Bildungsweisen des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds, diese Berichte X, 1639; Zur Kenntniss der Bildung und Constitution derselben, diese Berichte X, 2181 und XI, 2070; Ueber die Zersetzung des Aethyldisulfoxyds durch Kaliumhydroxyd, diese Berichte XI, 2073 und R. Schiller und R. Otto: Versuche zur Darstellung von Thioäthern der Benzolsulfonsäure und Paratoluolsulfonsäure, diese Berichte IX, 1630.

die Annahme rechtfertigen, dass derselbe Aethylphenyldisulfoxyd sei[1]) und weitere Versuche die allgemeine Anwendbarkeit der in Rede stehenden Reaktion, sowie die Identität der bei denselben entstehenden Verbindungen mit den auf bekannte Weise, z. B. durch Oxydation der Mercaptane oder Alkyldisulfide und durch Erhitzen der Sulfinsäuren mit Wasser sich bildenden Verbindungen gleicher Zusammensetzung dargethan haben, verfehle ich nicht, im Nachstehenden die Ergebnisse meiner diesbezüglichen Arbeit zusammenzustellen.

I. Thioäthylsulfonsäureäthyläther (Aethyldisulfoxyd).

Das zu der Synthese dieser Verbindung erforderliche Kaliumsalz der Thioäthylsulfonsäure wurde nach der Methode von Blomstrand, welcher bekanntlich als erste organische Thiosulfonsäure die Thiotoluolsulfonsäure, von ihm toluolunterschweflige Säure genannt, darstellte[2]), durch Einwirkung von Schwefelkalium auf das Chlorid der Aethylsulfonsäure erhalten[3]).

Zur Darstellung des Aethylsulfonchlorids eignet sich recht wohl die rohe Sulfonsäure, wie sie durch Oxydation des Aethyldisulfids mittelst Salpetersäure und Eindampfen der Lösung bis zur völligen Entfernung der überschüssigen Salpetersäure und des Wassers gewonnen wird. Man trägt in die so resultirende, dickliche Flüssigkeit so lange Phosphorpentachlorid in kleinen Antheilen ein, als noch Reaktion stattfindet und trennt das Sulfonsäurechlorid von dem gleichzeitig entstandenen Phosphoroxychlorid durch fraktionirte Destillation. Das so erhaltene Aethylsulfonchlorid war eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von intensivem, die Augen stark zu Thränen reizenden, entschieden an Senföl erinnernden Geruche, die durch Wasser, worin sie zu Boden sank, langsam in Sulfonsäure verwandelt wurde und übereinstimmend mit der Angabe von Chancel und Gerhard[4]) bei 171° siedete. Zur Ueberführung in das thiosulfonsaure Salz wurde das Chlorid nach und nach in eine ziemlich

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1282.

[2]) Diese Berichte III, 957. Zur Kenntniss der gepaarten Säuren des Schwefels.

[3]) Des Natriumsalzes der Thioäthylsulfonsäure thut Spring in einer Arbeit, von welcher weiter unten noch die Rede sein wird, als äthylhyposulfonigsaures Natron, Erwähnung.

[4]) Jahresber. d. Chem. 1852, 433. Carius giebt den Siedepunkt der Verbindung, corrigirt, zu 177.5° an. Die zur Darstellung des Präparates dienende Säure war nach dem Verfahren von Strecker, durch Kochen von schwefligsaurem Natrium mit Jodäthyl und Wasser gewonnen. Ein aus einer durch Oxydation von Aethylsulfhydrat dargestellten Säure resultirendes Präparat siedete hingegen den Angaben desselben Chemikers zu Folge bei 171°. (Jahresber. d. Chem. 1870, 727.)

concentrirte, wässrige Lösung von Einfach-Schwefelkalium, welche etwas mehr als die einem Molekül entsprechende Menge des Salzes auf ein Molekül des anzuwendenden Sulfonsäurechlorids enthielt, eingetragen. Die Reaktion vollzog sich unter lebhafter Wärmeentwicklung und es zeigte sich auch hier die Richtigkeit der Ansicht von Spring[1]), welche derselbe aus den bei der Darstellung der Thiobenzolsulfonsäure beobachteten Erscheinungen in Bezug auf die allgemeine Bildungsweise der Thiosulfonsäuren folgerte, dass nämlich das Salz der Thioäthylsulfonsäure keineswegs in einer Phase entsprechend der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + Ka_2S = KaCl + \left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\Ka\end{matrix}\right\} S$$

entsteht, sondern dass vielmehr der erste Angriff des Schwefelkalium auf das Chlorid die Ueberführung desselben in sulfinsaures Salz (I) zur Folge hat und dieses dann erst durch Aufnahme des bei jener Reaktion freiwerdenden Schwefels in thiosulfonsaures Salz (II) verwandelt:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + Ka_2S = KaCl + S + \left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\Ka\end{matrix}\right\}$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\Ka\end{matrix}\right\} + S = \left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\Ka\end{matrix}\right\} S.$$

Für diese Auffassung des in Frage stehenden Vorganges spricht die Thatsache, dass bei jedesmaligem Eintröpfeln des organischen Sulfonchlorids in die Lösung des Schwefelmetalls Abscheidung von Schwefel eintrat, welche erst nach einiger Zeit wieder verschwand, sowie, dass den Beobachtungen des genannten Chemikers zu Folge sulfinsaure Salze in wässriger Lösung Schwefel auflösen und dabei in thiosulfonsaure Salze übergehen.

Die resultirende, schwach alkalisch reagirende Salzlösung wurde nun zur Trockne eingedunstet, dem Rückstande das thiosulfonsaure Salz durch siedenden, absoluten Alkohol entzogen, die so sich ergebende Flüssigkeit ohne Weiteres mit einer der Menge des angewandten Chlorids äquivalenten Menge Bromäthyl versetzt und einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mässig erwärmt. Hierauf wurde der Weingeist fast abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit mit Wasser versetzt, wodurch eine reichliche Menge eines braungelben Oeles zum Vorschein kam, welches den durch etwas Aethyldisulfid und durch Aethylsulfonsäureäthyläther verunreinigten Thioäthylsulfonsäureäthyläther darstellte. Diese Verunreinigungen erklären sich daraus, dass bei der Einwirkung des Sulfonchlorids auf die Lösung des Schwefelmetalles regelmässig eine gewisse Menge von Aethylsulfon-

[1]) Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren. Diese Berichte VII, 1157.

saurem Salz, worin eine kleine Quantität von Zweifach-Schwefelmetall sich bildet, und aus der Verwendung einer Flüssigkeit, welche diese Verbindungen neben dem Salz der Thiosulfonsäure enthielt, für die Behandlung mit Bromäthyl.

Um das Rohprodukt nun zunächst von dem Aether der Sulfonsäure zu befreien, erhitzte ich dasselbe am aufrechtstehenden Kühler in der wässrigen Flüssigkeit, wodurch jene Verbindung verseift, der Tioäther hingegen nicht verändert wurde, und destillirte das so resultirende, nur mehr durch etwas Disulfid verunreinigte Produkt schliesslich im Wasserdampfstrome über, wobei die Verunreinigung sehr schnell, der Thioäther aber weit langsamer — als fast farbloses Oel — sich verflüchtigte, so dass er leicht für sich aufgefangen werden konnte. Auch durch wiederholtes Schütteln des von dem Sulfonsäureäther befreiten Präparates mit kleinen Mengen niedrig siedendem Petroleumäther, worin wohl Aethyldisulfid (auch Sulfhydrat und Sulfür) nicht aber der Thioäther auflöslich ist, liess sich der letztere von seinen Verunreinigungnn befreien. Das auf die eine oder andere Weise gereinigte und von dem Wasser zunächst soweit möglich mechanisch getrennte Präparat wurde nun durch längeres Stehenlassen im Exsiccator über Schwefelsäure vollends entwässert und hierauf analysirt.

0.306 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Bleichromat 0.352 g CO_2 = 0.096 g C und 0.1895 g H_2O = 0.0211 H.

0.310 g gaben, mit Soda und Salpeter geglüht, 0.932 g $BaSO_4$ = 0.128 g S.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel des Aethyläthers der Thioäthylsulfonsäure.

Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$			Gefunden
C_4	48	31.2	31.4 pCt.
H_{10}	10	6.5	6.9 »
S_2	64	41.5	41.3 »
O_2	32	20.8	— »
	154	100.0.	

Dieser aus thioäthylsulfonsaurem Kalium und Bromäthyl gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\Ka\end{matrix}\right\}S + C_2H_5Br = \left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S + KaBr$$

erhaltene Thioäther glich in jeder Beziehung der zuerst von Löwig und Weidmann durch Oxydation des Aethylsulfhydrats mittelst Salpetersäure dargestellten und von ihnen als schwefligsaures Schwefeläthyl beschriebenen [1]), gewöhnlich als Aethyldisulfoxyd: $(C_2H_5)_2S_2O_2$,

[1]) Poggend. Ann. XLIX. 323.

bezeichneten Verbindung. Sie stellte ein klares, farbloses oder schwach gelblich gefärbtes, in Wasser untersinkendes, in Weingeist und Aether lösliches Oel dar, welches einen unangenehmen, zwiebelartigen, lange haftenden Geruch besass, mit Wasserdämpfen unzersetzt, wenn auch nicht gerade leicht, sich verflüchtigte, jedoch für sich erhitzt unter Zersetzung ungefähr zwischen 130—140° destillirte.

Auch in seinem chemischen Verhalten zeigte der Aether völlige Uebereinstimmung mit dem durch Oxydation aus dem Mercaptan sich bildenden Disulfoxyd. Mit Wasser mehrere Stunden im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt, blieb er völlig unzersetzt. Nach langem Erwärmen mit Kalilauge von dem specifischen Gewichte 1.18 war hingegen völlige Zersetzung eingetreten; das auf der Oberfläche der alkalischen Flüssigkeit befindliche, leichtflüssige Zersetzungsprodukt siedete bei 150—152° und bestand aus Aethyldisulfid [1]), während in der wässrigen Lösung eine namhafte Menge von äthylsulfinsaurem Salz enthalten war, wie aus der reichlichen Mercaptanentwicklung, welche bei der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure stattfand, geschlossen werden konnte. Hiernach darf wohl angenommen werden, dass die Zersetzung entsprechend der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}2C_2H_5SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S + H_2O = (C_2H_5)_2S_2 + C_2H_6SO_2 + C_2H_6SO_3$$

und übereinstimmend mit der Zersetzung sich vollzogen hatte, welche nach früheren gemeinschaftlich mit Pauly gemachten Beobachtungen das nach der Löwig'schen Methode dargestellte Aethyldisulfoxyd unter den gleichen Bedingungen erleidet. In alkoholischer Lösung mit Zink und Schwefelsäure behandelt, lieferte die Verbindung Aethylmercaptan, welches durch gelindes Erwärmen von der Salzlösung abdestillirt, ein bei 77° schmelzendes und in glänzenden Blättchen krystallisirendes Quecksilbermercaptid [2]) gab und durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure konnte der Aether in Aethylsulfonsäure,

---

[1]) Morin behauptet in seiner Arbeit über Aethyldisulfid (Poggend. Ann. 48, 483), dass die alkoholische Lösung der Verbindung durch Bleizucker in gelben Flocken gefällt werde. Diese Angabe beruht auf einem Irrthum; eine Mischung aus einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Blei und einer gleichen von Aethyldisulfid bleibt auch bei längerem Stehen nach meinen Erfahrungen vollkommen klar. Ich vermuthe, dass Morin ein durch Aethylmercaptan, welches bekanntlich unter den angegebenen Bedingungen ein gelbes Bleimercaptid giebt, verunreinigtes Präparat unter Händen gehabt hat. Dagegen entsteht übereinstimmend mit der Angabe von Morin durch Sublimat in einer Lösung des Disulfids in Alkohol ein schwerer, weisser, krystallinischer Niederschlag.

[2]) In dem Neuen Handwörterbuch der Chemie wird der Schmelzpunkt des Quecksilbermercaptids in Artikel Aethylsulfhydrat zu 86° angegeben; er liegt aber meinen Beobachtungen zu Folge zwischen 76—77°.

die nach dem Verjagen des überschüssigen Oxydationsmittels als syrupöse Flüssigkeit zurückblieb, übergeführt werden. Das daraus dargestellte Kaliumsalz krystallisirte aus Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen und 0.200 g desselben (bei 120° getrocknet) gaben 0.1177 g Ka_2SO_4 = 0.0528 g = 26.4 pCt. Kalium. $C_2H_5KaSO_2$ verlangt 26.4 pCt. Ka.

Auch gegen Zinkstaub verhält sich die fragliche Verbindung wie das aus Mercaptan dargestellte Disulfoxyd, indem sie dadurch entsprechend der Gleichung:

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S\Big) + Zn_2 = (C_2H_5SO_2)_2Zn + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\Zn\end{matrix}\right\}S_2$$

in äthylsulfinsaures Zink und Zinkäthylmercaptid gespalten wurde. Bei gelindem Erwärmen des Thioäthers in alkoholischer Lösung mit jenem Agens trat bald Reaktion ein, die sich in einer Volumvermehrung und Farbenveränderung desselben zeigte. Die Flüssigkeit enthielt nun neben freiem Mercaptan[1]), welches durch gelindes Erwärmen abdestillirt, an seinem Geruche sowie der Eigenschaft, mit Quecksilberoxyd ein aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes und bei 76—77° schmelzendes Mercaptid zu bilden erkannt wurde, Zinkmercaptid und sulfinsaures Zink. Sie wurde nach Zusatz von kohlensaurem Natrium am Rückflusskühler eine Zeit erwärmt, nach dem Abdestilliren des dabei in Freiheit gesetzten Mercaptans, welches, wie oben angegeben, nachgewiesen werden konnte, zur Trockne gedunstet und mit siedendem, absoluten Alkohol extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung resultirte ein Salz in kleinen, weissen Blättchen, welches mit Zink und Salzsäure reichlich Mercaptan entwickelte und auch den Natriumgehalt des äthylsulfinsauren Salzes besass.

0.235 g desselben, bei 120° getrocknet, gaben 0.142 g Na_2SO_4 = 0.046 g = 19.5 pCt. Na.

Die Formel $C_2H_5NaSO_2$ verlangt 19.8 pCt. Na.

Durch diese Versuche dürfte die Identität der aus thioäthylsulfonsaurem Kalium und Bromäthyl entstehenden Verbindung mit der bei

---

[1]) Auch bei der Zersetzung des durch Oxydation aus Mercaptan dargestellten Disulfoxyd mittelst Zinkstaub habe ich regelmässig das Auftreten von freiem Aethylsulfhydrat beobachtet, während bei der Spaltung des Benzol- und Toluoldisulfoxyd unter der Einwirkung desselben Mittels nur Mercaptide entstanden. Es ist dieses wohl auf eine leichtere Zersetzbarkeit des Aethylmercaptids gegenüber den analogen, aromatischen Verbindungen, welche ihrerseits durch den elektropositiveren Charakter des Aethylmercaptans im Vergleich zu den entsprechenden, aromatischen Sulfhydraten bedingt wird, zurückzuführen. Aethylsulfhydrat lässt sich erfahrungsmässig in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub nicht völlig in Zinkmercaptid überführen, leicht hingegen z. B.: Benzolsulfhydrat.

der Oxydation des Aethylsulfhydrats mittelst Salpetersäure sich bildenden zweifellos nachgewiesen sei.

Die bislang als Disulfoxyde von Alkylen bezeichneten, aus Mercaptanen oder Disulfiden durch Oxydation, aus Sulfinsäuren durch Erhitzen mit Wasser oder bei Einwirkung von wasserentziehenden Substanzen (neben Sulfonsäuren) sich bildenden Verbindungen sind nunmehr als Aether von Säuren der allgemeinen Formel $RS\overset{VI}{O_2}SH$ (worin R ein einwerthiges Alkyl bedeutet) anzusprechen, welche in derselben Beziehung zu den Sulfonsäuren oder den Sulfinsäuren stehen, wie die unterschweflige Säure zu der Schwefelsäure oder der schwefligen Säure, als Thiosulfonsäureester, das sogenannte Aethyldisulfoxyd als Thioäthylsulfonsäureäthyläther, das sogenannte Benzoldisulfoxyd als der Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure, das sogenannte Paratoluoldisulfoxyd als der Tolyläther der Thioparatoluolsulfonsäure.

Diesen Beziehungen verleihen beispielsweise die folgenden Formeln Ausdruck:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\H\end{matrix}\right\}S \quad . \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\H\end{matrix}\right\}O \quad . \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\H\end{matrix}\right\} \quad . \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$$

Thioäthylsulfonsäure	Aethylsulfonsäure	Aethylsulfinsäure	Aethyläther der Thioäthylsulfonsäure (sog. Aethyldisulfoxyd).

Ich bemerke übrigens, dass Kekulé schon im Jahre 1861 die Vermuthung ausgesprochen hat, das Aethyldisulfoxyd repräsentire Schwefligsäureäthyläther, worin 1 Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt sei. Er gab der Verbindung die Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\SO_2\end{matrix}\right\}S$$

und verglich sie mit den Aethern der Sulfophosphorsäure [1]).

Dass die beschriebene Reaktion sich auch für die Synthese anderer Thioäther eignet und dass auch diese das chemische Verhalten der sogenannten Disulfoxyde zeigen, habe ich durch die Darstellung des Thiobenzolsulfonsäureäthyläthers und des Thioparatoluolsulfonsäureäthyläthers, sowie durch die Reaktionen dieser Verbindungen nachgewiesen.

II. Thiobenzolsulfonsäureäthyläther (Aethylphenyldisulfoxyd).

Die Verbindung wurde aus thiobenzolsulfonsaurem Kalium, welches sowohl durch Zersetzung von Benzolsulfonchlorid mit einer Lösung von Kaliumsulfhydrat, als auch durch Erhitzen von Schwefel mit einer

[1]) cf. dessen Lehrbuch der organischen Chemie I, 418, Anmerkung.

Lösung von benzolsulfinsaurem Salz leicht dargestellt werden konnte [1]), durch Einwirkung von Bromäthyl, wie der entsprechende Thioäthylsulfonsäureester erhalten. Die Reaktion vollzog sich wiederum leicht und glatt und da reines thiosulfonsaures Salz angewandt war, so schied sich aus den von Bromäthyl und grösstentheils auch von Weingeist befreiten Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser der Aether sofort als fast farbloses Oel und frei von den Verunreinigungen ab, welche in dem aus unreinem thiosulfonsauren Salze dargestellten Alkyldisulfoxyd enthalten waren (s. oben). Das Produkt wurde, nachdem es zuvor zum Ueberfluss wiederholt mit kleinen Mengen Petroleumäther geschüttelt war, im Exsiccator über Schwefelsäure entwässert und dann analysirt. Die Analyse gab zu der Formel des Thiobenzolsulfonsäureäthyläthers stimmende Zahlen.

0.31 g gaben 0.523 g CO_2 = 0.1446 g C und 0.150 g H_2O = 0.0166 g H.

	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$		Gefunden
C_8	96	47.5	47.5 pCt.
H_{10}	10	5.0	5.4 »
S_2	64	31.7	— »
O_2	32	15.8	— »
	202	100.0	

Der Ester bildet ein farbloses oder gelbliches und schwach an organische Schwefelverbindungen erinnernd riechendes, dickliches, in Wasser und Petroleumäther unlösliches, mit Alkohol, Aether, Benzol in jedem Verhältnisse mischbares, mit Wasserdämpfen, wenn überhaupt, nur sehr langsam sich verflüchtigendes Oel, welches für sich nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann und schwerer als Wasser ist. In seinem chemischen Verhalten glich die Verbindung durchaus den sogenannten Disulfoxyden.

Bei längerer Einwirkung von Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Flüssigkeit wurde sie in Aethylsulfhydrat und Phenylsulfhydrat verwandelt, welche von der Salzlösung abdestillirt, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und durch fraktionirte Destillation leicht getrennt werden konnten. Das so resultirende Aethylmercaptan lieferte bei 77° schmelzendes und in kleinen, weissen Blättchen kry-

---

[1]) cf. Spring, a. a. O. 0.3595 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.1465 g Ka_2SO_4 = 0 06476 g = 18.3 pCt. Kalium. Die Formel $C_6H_5S_2O_2Ka$ verlangt 18.4 pCt. Ka. Die Aufnahme des Schwefels von der Lösung des sulfinsauren Salzes geht nicht gerade schnell vor sich; es bedarf dazu mehrtägigen gelinden Erwärmens. Am schnellsten scheint mir präcipitirter Schwefel in concentrirter Salzlösung gelöst zu werden.

stallisirendes Quecksilbermercaptid und aus dem Phenylsulfhydrat wurde durch Stehenlassen mit wässerigem Ammoniak im offenen Gefässe bei 59—60° schmelzendes Disulfid erhalten. Beim Erwärmen mit Zinkstaub in weingeistiger Flüssigkeit gab der Aether leicht Zinkäthylmercaptid und benzolsulfinsaures Zink, neben etwas freiem Aethylsulfhydrat. Die Isolirung und Identificirung des Mercaptans geschah in der bei dem Aethyldisulfoxyd angegebenen Weise. Aus der nach Entfernung des Sulfhydrats bleibenden, alkalischen Flüssigkeit liess sich nach Uebersättigung mit Salzsäure mittelst Aether ein Körper ausschütteln, welcher alle Eigenschaften der Benzolsulfinsäure zeigte, auf blaues Lakmuspapier röthend, dann schnell bleichend einwirkte, durch nascirenden Wasserstoff in Phenylsulfhydrat übergeführt wurde und ein in kleinen, weissen Blättchen krystallisirendes Baryumsalz gab, dessen Baryumgehalt zu der Formel $(C_6H_5SO_2)_2Ba$, welche 32.7 pCt. Ba verlangt, stimmte.

0.316 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.1765 g $BaSO_4$ = 0.104 g = 32.9 pCt. Baryum.

Mit Wasser im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 120° erhitzt, blieb die Verbindung unverändert, wogegen sie durch wässerige Kalilauge schnell zersetzt wurde. Von der alkalischen Flüssigkeit liess sich bei 150—151° siedendes Aethyldisulfid abdestilliren und der Lösung entzog nun — nach dem Ansäuern mit Salzsäure — Aether eine reichliche Menge von Benzolsulfinsäure, deren Baryumsalz den zu der Formel des benzolsulfinsauren Baryums stimmenden Gehalt an Baryum zeigte.

0.177 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.0978 $BaSO_4$ = 0.0575 g = 32.5 pCt. Ba (berechnet 32.7 pCt. Ba).

III. Thioparatoluolsulfonsäureäthyläther (Aethyltolyldisulfoxyd).

Diese Verbindung wurde analog dem entsprechenden Thiobenzolsulfonsäureester aus reinem thioparatoluolsulfonsauren Kalium, welches seinerseits durch Erwärmen einer Lösung von paratoluolsulfinsaurem Salz mit Schwefel dargestellt war[1]), erhalten und wie jener gereinigt.

0.2838 g gaben 0.523 g CO_2 = 0.1426 g C und 0.1525 g H_2O = 0.1694 g H.

---

[1]) Wie schon Blomstrand (a. a. O.) beobachtet hat, ist dieses Salz durch ein hohes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Es bildet grosse, glänzende, schiefe, rhombische Tafeln.

0.32 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.1114 g Na_2SO_4 = 0.0361 g = 11.3 pCt. Na. $C_7H_7SO_2SNa$ verlangt 11 pCt. Natrium.

Berechnet für $C_7H_7SO_2\}S$ $C_2H_5\}$			Gefunden
C_9	108	50.0	50.2 pCt.
H_{12}	12	5.6	6.0 »
S_2	64	29.6	— »
O_2	32	14.8	— »
	216	100.0	

Der Thioparatoluolsulfonsäureäthyläther bildet ein farbloses oder gelbliches, dickliches, klares Oel, welches, wenn es in dünner Schicht mit der Luft in Berührung gebracht wird, sich fast augenblicklich trübt und binnen kurzer Zeit krystallinisch erstarrt, aber beim Verweilen in trockner Atmosphäre nach und nach wieder flüssig und ganz klar wird. Ich vermuthe, dass das Erstarren die Folge von Wasseranziehung ist. Die Temperatur scheint dabei keine Rolle zu spielen, denn ich beobachtete die Erscheinung im Hochsommer ebensowohl, wie bei Winterkälte. In Wasser, worin die Verbindung untersinkt, ist sie wie in Petroleumäther nicht löslich, mit Alkohol, Aether und auch mit Benzol lässt sie sich hingegen in jedem Verhältnisse mischen. Mit den Dämpfen siedenden Wassers ist sie nicht oder höchstens ausserordentlich schwierig zu verflüchtigen, beim Erhitzen für sich wird sie zersetzt. In chemischer Hinsicht verhält sie sich ganz wie die oben beschriebenen Aether. Wasser wirkt selbst unter Druck bei 120° nicht darauf ein; Kalilauge zersetzt sie bald und schon unter gewöhnlichem Druck.

Auf der alkalischen Flüssigkeit befand sich nach kurzem Erwärmen des Aethers mit der Lauge bei 150—151° siedendes Aethyldisulfid und nach Entfernung desselben konnte aus jener durch Salzsäure eine reichliche Menge einer Säure gefällt werden, die alle Eigenschaften der Paratoluolsulfinsäure darbot, in glänzenden Blättchen krystallisirte, mit concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen eine prachtvoll blau gefärbte Flüssigkeit lieferte, durch Zink und Schwefelsäure in Sulfhydrat übergeführt wurde u. s. w.

0.158 g des aus der Sulfinsäure dargestellten und bei 120° getrockneten Baryumsalzes gaben 0.0824 g $BaSO_4$ = 0.0484 g = 30.7 pCt. Ba. Die Formel $(C_7H_7SO_2)_2Ba$ verlangt 30.6 pCt. Ba.

Zum Ueberfluss habe ich noch das Verhalten des Thioäthers gegen Aethylsulfhydrat geprüft. Annähernd gleiche Moleküle der Verbindungen[1]) wurden am Rückflusskühler 1 Stunde ganz gelinde[2]) erwärmt

[1]) Vom Thioäther wurde etwas mehr genommen, um die Einwirkung des Sulfhydrats auf die entstehende Sulfinsäure möglichst zu verhüten (cf. Schiller und Otto, diese Berichte IX, 1589).

[2]) Zur möglichsten Verhütung der Entstehung von secundären Zersetzungsprodukten aus der sich bildenden Sulfinsäure.

und dann mit Sodalösung geschüttelt. Was hierin nicht löslich war, bestand aus bei 151° siedendem Aethyldisulfid und in der alkalischen Flüssigkeit war toluolsulfinsaures Salz enthalten. Sie gab nach Uebersättigen mit Salzsäure an Aether bei 85° schmelzende Toluolsulfinsäure ab, welche in Wasser gebracht, sich in bei 74—76° schmelzendes Toluoldisulfoxyd und Toluolsulfonsäure zerlegte. Aethylsulfhydrat hatte also entsprechend der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\H\end{matrix}\right\}$$

eingewirkt. In analoger Weise verhält sich, wie ich früher (a a. O.) nachgewiesen habe, Benzoldisulfoxyd gegen Aethylsulfhydrat.

Blomstrand[1]) vermuthet durch Einwirkung von Natriumsulfamylat auf Toluolsulfonchlorid entsprechend der Gleichung:

$$C_5H_{11}SNa + C_7H_7SO_2Cl = NaCl + C_7H_7SO_2SC_5H_{11}$$

den Amyläther der Toluolsulfothionsäure oder wahrscheinlich der tolylunterschwefligen Säure als ölige, sehr unbeständige Flüssigkeit erhalten zu haben. Nachdem ich nachgewiesen habe[2]), dass bei Einwirkung von Zink- und Bleimercaptiden auf die Chloranhydride von Sulfonsäuren, sulfinsaure Salze und Disulfide, aus Zinkphenylmercaptid und Benzolsulfonchlorür z. B. nach Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}2(C_6H_5)_2\\Zn\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}2C_6H_5SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} = ZnCl_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2 + (C_6H_5SO_2)_2Zn$$

benzolsulfinsaures Salz und Benzoldisulfid entstehen, scheint es mir mindestens nicht wahrscheinlich, dass die Natriummercaptide anders als die entsprechenden Zink- und Bleiverbindungen reagiren sollen.

Ebenso leicht wie Bromäthyl wirkt auch Bromäthylen auf Thiosulfonsaure Salze ein. Das Studium der so entstehenden, interessanten und noch völlig unbekannten Thioäther behalte ich mir vor.

Schliesslich mögen hier noch die Resultate der krystallographischen Untersuchung des sogenannten Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds einen Platz finden, welche auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Groth resp. von den HHrn. Dr. Köbig und Dr. Fock im mineralogischen Institute der Universität Strassburg vorgenommen worden ist.

Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure.

Krystallsystem, monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1.4460 : 1 : 1.4709$$
$$\beta = 64° 36'.$$

---

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.

Kurze, dicke Prismen (Fig. 1) mit den Flächen p = (110) ∞ P, c = (001) o P, b = (010) ∞ P ∞, o = ($\bar{1}$11) P, oft auch r = ($\bar{1}$01) P∞ — oder tafelförmige Zwillinge nach r (s. Fig. 2):

Fig. 1.

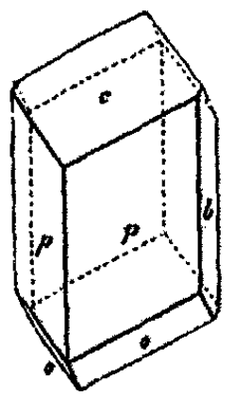
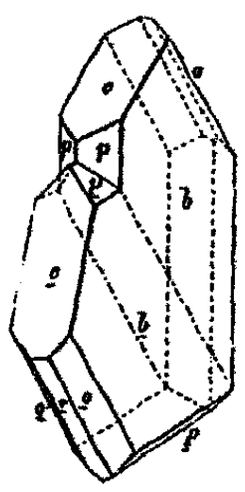


Fig. 2.



p : p = (110) ($\bar{1}$10) 74° 52'
p : c = (110) (001) 74° 53'
c : o = (001) ($\bar{1}$11) 70° 46'.

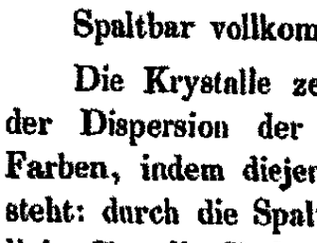
Optische Axenebene parallel der Symmetrieebene.

Tolyläther der Parathiotolylsulfonsäure.

Krystallsystem, monosymmetrisch:

a : b : c = 0.4463 : 1 : 1.0151
β = 87° 3'.

Fig. 3.



Dicke, sechsseitige Tafeln (Fig. 3), gebildet von c = (001) o P, m = (110) ∞ P, b = (010) ∞ P ∞; sehr schmal an einzelnen Krystallen o = (111) — P und ω = ($\bar{1}$11) + P.

Spaltbar vollkommen nach der Symmetrieebene.

Die Krystalle zeigen den höchsten bis jetzt beobachteten Grad der Dispersion der optischen Axenebenen für die verschiedenen Farben, indem diejenige für Roth fast senkrecht zu der für Violett steht: durch die Spaltungslamelle, welche senkrecht zur ersten Mittellinie für alle Farben ist, sieht man daher im weissen Licht die Broockitfigur, aber mit etwas schiefen Asymptoten.

25. A. Ladenburg: Zur Geschichte des Atropins.

(Eingegangen am 1. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Der überraschende Angriff des Hrn. Kraut im letzten Heft der Berichte (S. 2674) veranlasst mich zu folgenden Bemerkungen: Herr Kraut leitet seinen Angriff durch den Versuch einer Vertheidigung Merling's ein. Dass aber Hr. Kraut hinter Merling stecke, konnte man nicht vermuthen, da des letzteren Arbeit aus dem Marburger Laboratorium datirt ist. Ebenso wenig konnte man ahnen, dass Hr. Kraut, dem wie er sagt 14 Jahre die Mittel gefehlt haben, seine Untersuchung über Atropin fortzusetzen, diese jetzt wieder zufliessen, nachdem ich Jahre lang über diesen Gegenstand arbeite und nachdem eben Hofmann eine Spaltung der Ammoniumbasen aufgefunden hat.

Wenn Hr. Kraut glaubt bei dieser Gelegenheit erinnern zu sollen, dass seiner Zeit Lossen sich in seine Arbeiten in ähnlicher Weise gedrängt habe wie jetzt Merling in die meinen, so war diese Gelegenheit sehr schlecht gewählt, besonders wenn er dabei den Historiker anruft. Denn wer die wahre Geschichte dieses Gegenstands kennt, der weiss, dass Kraut und Lossen ziemlich gleichzeitig und unabhängig von einander angefangen haben über Atropin zu arbeiten. Kraut selbst berichtet in seiner ersten Abhandlung, Wöhler habe ihn darauf aufmerksam gemacht, dass auch von anderer Seite dieses Thema in Angriff genommen sei, und er beeile sich deshalb seine vorläufigen Resultate zu veröffentlichen.[1]) Dass Lossen sich dadurch nicht abhalten liess, später auch seine Arbeiten drucken zu lassen, wird Jeder in der Ordnung finden, namentlich auch weil Lossen vielfach die unrichtigen Angaben Kraut's verbessern konnte. Hat doch erst Lossen die Tropasäure entdeckt und die richtige Formel für das Tropin aufgestellt!

Wenn Hr. Kraut ferner versucht, Merling's Vorgehen dadurch zu rechtfertigen, dass er den Werth meiner Arbeiten herabsetzt und diese als eine direkte Folge seiner Untersuchungen erscheinen lassen will, so glaube ich darüber in einer Mittheilung, die für Fachgenossen bestimmt ist, kein Wort verlieren zu müssen.

Es ist aber vollständig unrichtig, wenn Hr. Kraut behauptet, ich hätte als wesentliches Resultat meiner Untersuchungen angegeben, dass das Tropin eine tertiäre Base sei. Die betreffenden Versuche habe ich vor mehr als 2 Jahren ausgeführt und habe in meinen wiederholten Veröffentlichungen über Tropin dieselben niemals mitgetheilt und auch jetzt nur als Anmerkung ganz beiläufig die Thatsache erwähnt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 128, 281.

Dass aber Hr. Kraut bereits das Tropin als tertiäre Base erkannt und erwiesen habe, was er jetzt behauptet, geht nicht mit Sicherheit aus seinen Arbeiten hervor. Denn obgleich er fand, dass von dem Tropin nur 1 Aethyl aufgenommen werde, so giebt er doch dem entstehenden Körper den Namen Hydrojodäthyltropin und die Formel $C_{16}NH_{14}(C_4H_5)O_2, HJ$[1]). An keinem Ort spricht er aus, dass das Tropin eine tertiäre Base sei, und es haben diejenigen, die sich nach ihm mit dem Tropin beschäftigten und sich in ihren Ansichten wesentlich auf seine Arbeiten stützten, es haben Wischnegradsky[2]) und namentlich auch Buchheim[3]) das Tropin ohne Weiteres als secundäre Base angesehen.

Wenn Hr. Kraut meint, dass, weil er einmal gesagt hat, das Tropin sei »etwa dem Oxäthylamin von Wurtz analog«, und weil Buchheim das Benzoyltropin vor mir aufgefunden habe, die Darstellung der Tropeïne nicht originell sei, so muss ich ihm auch darin ganz entschieden widersprechen. In unserer Wissenschaft handelt es sich nicht um Behauptungen, sondern um Thatsachen und deren Consequenzen. Durch was hat nun Hr. Kraut die Analogie des Tropins mit der von Wurtz entdeckten Basen gestützt? Durch Nichts!! Und er hätte auch keine andre Analogie heranziehen können, als dass beide sauerstoffhaltig sind. Die dem Tropin analogen Basen, die Alkine, sind erst von mir dargestellt worden und wenn sie auch den Wurtzschen Basen verwandt sind, so bilden sie doch durch ihre charakteristischen Eigenschaften eine besondere Klasse von Körpern[4]).

Buchheim's Arbeit kannte ich nicht, als ich die Tropeïne auffand. Sie war mir also keine Spur, der ich folgen konnte. Als ich Buchheim's Abhandlung gelesen hatte, liess ich dessen Versuche wiederholen und habe dann veröffentlicht, dass Buchheim schon eine Verbindung in Händen hatte, die zu den Tropeïnen zu rechnen sei[5]), was jetzt Hr. Kraut glaubt wiederholen zu müssen. Aber Buchheim hatte keine Ahnung, dass sein Benzoyltropin, welches er chemisch nicht charakterisirt hat, von dem er weder Analyse noch Schmelzpunkt u. s. w. angiebt, zu einer neuen Art von Verbindungen gehöre. Er formulirt

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{14}O \\ H \end{matrix}\right\}N \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C_8H_{14}O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\}N$$

Tropin — Benzoyltropin

ganz entsprechend wie

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 133, 91, 92 u. s. w.

[2]) Diese Berichte XIII, 2315.

[3]) N. Repert. Pharm. 25, 344.

[4]) Ihre Untersuchung ist fast vollendet, aber nur sehr unvollständig veröffentlicht.

[5]) Diese Berichte XIII, 1081 und Meyer, Inauguraldissertation Kiel 1880.

$C_5H_{10}\}N$ $C_5H_{10}\}N$
$H\}$ $C_7H_5O\}$

Piperidin Benzoylpiperidin

d. h. *er betrachtet das Benzoyltropin den Benzoylamiden entsprechend.*

Wenn Hr. Kraut etwa damals die Bedeutung des Benzoyltropins erkannt hat, warum schwieg er dazu?

Ich darf hier wohl auch hervorheben, das die Methode, nach der ich die Tropeïne darstellte, eine von mir aufgefundene ist und dass es auch heute nur auf diesem Weg möglich ist, die wichtigsten Tropeïne wie Atropin, Homatropin u. s. w. darzustellen.

Wenn aber Hr. Kraut behauptet, meine Arbeit über die Zerlegung des Tropins sei zum grösseren Theil eine Reproduktion von der Merling's, so ist auch diese Behauptung gelinde gesagt eine Uebertreibung. Alles was aus Merling's Versuchen hervorgeht, ist der Nachweis einer Methylgruppe im Tropin, den ich schon früher erbracht hatte[1]). Merling aber deutet die Thatsachen unrichtig und nimmt 2 Methylgruppen im Tropin an. Das wesentlichste Produkt der Hofmann'schen Reaktion, das stickstofffreie Zersetzungsprodukt hat er vielleicht in Händen gehabt, jedenfalls nicht isolirt und charakterisirt. Mich hat nicht nur die auch von Merling benutzte Reaktion zur Isolirung dieses Zersetzungsprodukts, und zu einer anderen und wie ich glaube richtigeren Interpretation des Vorgangs geführt, ich habe auch durch Zerlegung des Tropidins den Weg gezeigt, wie man sich grössere Mengen dieses Zersetzungsproduktes verschaffen kann und habe die Möglichkeit gegeben, dieses näher zu studiren.

Wenn mir schliesslich Hr. Kraut vorhält, meine Oxydationsversuche des Tropins seien unvollständig, so weiss ich das ebenso gut als er. Wie er mir aber daraus einen Vorwurf machen will, ist mir unerfindlich. Gerade weil sie unvollständig sind, habe ich sie noch nicht veröffentlicht und habe nur (vor etwa einem Jahr) davon gesagt, sie seien ziemlich resultatlos. Seitdem habe ich sie aber weiter verfolgt und jetzt sind sie es nicht mehr[2]).

---

[1]) Daraus, dass Hr. Kraut beim Erhitzen des Tropins mit Barythydrat eine kleine Menge von Base erhielt, die in Platindoppelsalz verwandelt, einen dem Methylaminplatin entsprechenden Platingehalt zeigte, was ich übrigens s. Z. (diese Berichte XII, 944) erwähnt habe, lässt sich ein sicherer Schluss nicht ziehen.

[2]) Dass die Untersuchung des Tropins noch nicht weiter gediehen ist, rührt von einem sehr hartnäckigen und schmerzhaften Hautübel her, das ich mir in Folge der Arbeiten mit Tropin und Atropin zuzog, und das mir für längere Zeit eine Weiterführung dieser Arbeiten unmöglich machte.

26. Heinrich Kiliani: Darstellung von Milchsäure.

(Eingegangen am 16. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich Versuche über die Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf Dextrose begonnen, in der Meinung, es könnte concentrirtes Alkali bei niedriger Temperatur auf Dextrose ähnlich wirken wie auf Benzaldehyd, so dass Mannit und Gluconsäure entstehen würden nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_{12}O_6 + KOH = C_6H_{14}O_6 + C_6H_{11}O_7K.$$

Als ich zu diesem Zwecke eine Lösung von 1 Theil Dextrose in 1 Theil Wasser mit einer Lösung von 1 Theil Kalihydrat in 1 Theil Wasser vermischte, trat lebhafte Wärmeentwickelung ein, die Mischung färbte sich rasch gelb, dann roth und als ich sie nach 36 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur untersuchte, fand ich, dass eine beträchtliche Menge Milchsäure entstanden war. Diese Beobachtung veranlasste mich sofort zu weiteren Versuchen, welche die Auffindung einer einfachen Darstellungsweise der Milchsäure auf Grund dieser Reaktion bezweckten. Während der Ausführung dieser Versuche erschien nun eine Publikation von Nencki und Sieber[1]), worin dieselben ähnliche Beobachtungen mittheilen. Ich habe meine Versuche trotzdem fortgesetzt, da Nencki und Sieber ohnehin eine Verfolgung ihrer Resultate in der von mir eingeschlagenen Richtung nicht zu beabsichtigen scheinen.

Meine Versuche haben folgendes Verfahren als das zur Darstellung der Milchsäure geeignetste ergeben:

Man löst einerseits 1 Theil Traubenzucker in 1 Theil Wasser, andererseits 1 Theil Kalihydrat in ½ Theil Wasser. Die erkalteten Lösungen werden in dem Verhältnisse gemischt, dass auf je 10 g Zucker 10 ccm der Kalilauge treffen. Bei Verarbeitung grösserer Mengen muss man das Alkali langsam und unter Abkühlung zusetzen. Die Mischung wird in einer Stöpselflasche einige Stunden auf 35° erwärmt, dann steigert man die Temperatur langsam auf 60° und digerirt, bis die Flüssigkeit Fehling's Lösung nicht mehr reducirt. Dies wird in der Regel nach 6—7 stündigem Erhitzen der Fall sein. Inzwischen bestimmt man durch einfache Titration, wieviel Cubikcentimeter einer sehr concentrirten Schwefelsäure (3 Theile reine Schwefelsäure auf 1 Theil Wasser) zur Neutralisation einer abgemessenen Menge der verwendeten Kalilauge nöthig sind, und lässt nach dem Erkalten der Reaktionsmischung in dieselbe langsam genau soviel von dieser Schwefelsäure einfliessen, als zur Neutralisation des angewendeten Alkalis nöthig wäre. Während des Zusatzes der Schwefelsäure scheidet sich schon Kaliumsulfat aus; die anfangs rothbraune Flüssigkeit färbt sich

[1]) Journ. pr. Chem. 24, 493.

heller, sobald sie sauer wird. Man concentrirt dann ein wenig durch Verdampfen und giebt unter Umrühren 93procentigen Weingeist hinzu, bis eine abfiltrirte Probe mit Chlorbaryum versetzt klar bleibt. Die filtrirte, alkoholische Lösung wird mit kohlensaurem Zink, das mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerieben wurde, im Wasserbade erwärmt und kochend heiss filtrirt. Hat man früher nicht zuviel Weingeist angewendet, so erstarrt das Filtrat nach dem völligen Erkalten zu einem Brei von milchsaurem Zink, das nach einmaligem Umkrystallisiren rein ist. (Gefunden für das lufttrockene Salz 18.40 pCt. H_2O, 27.00 pCt. ZnO; berechnet 18.18 pCt. H_2O, 27.27 pCt. ZnO.) Jedenfalls krystallisirt das Salz leicht beim freiwilligen Verdunsten der Lösung. Das Gewicht der ersten Krystallisation betrug bei einem Versuche 44 pCt. vom Gewichte des verwendeten reinen Traubenzuckers, was 27 pCt. reiner Milchsäure entspricht.

Statt Kalihydrat kann man auch Natronhydrat verwenden, die alkoholische Lösung ist aber dann nicht frei von schwefelsaurem Natron.

Auch bei Anwendung von Stärkezucker krystallisirt das Zinksalz leicht aus der Lösung.

Genaueres über die Versuche betreffs der Anwendung von Natronhydrat und Stärkezucker bezw. Invertzucker, als derjenigen Materialien, welche hauptsächlich für eine Darstellung im grösseren Maassstabe in Betracht kommen, hoffe ich bald berichten zu können.

München, den 13. Januar 1882.

---

27. Heinrich Goldschmidt und Victor Meyer: Ueber Gasdichtebestimmung.

(Eingegangen am 20. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

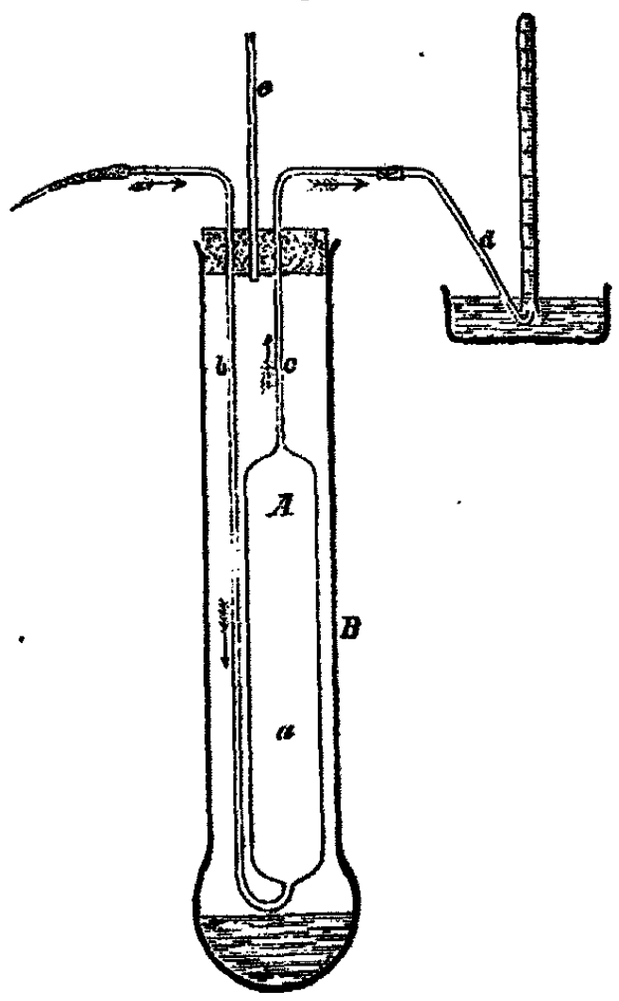
Gelegentlich einer Reihe von Versuchen über die Dichte des Cyangases bei verschiedenen Temperaturen, mit der wir uns beschäftigen, bedurften wir einer Methode, welche erlaubt, rasch hintereinander eine grössere Anzahl von Bestimmungen der Dichte von Gasen auszuführen. Wir verwandten hierfür eine Modifikation des von dem Einen von uns (diese Berichte XII, S. 399 und XIII, S. 2019) angegebenen Verfahrens, welche wir, da sie auch für manche andere Zwecke anwendbar sein dürfte, etwas näher beschreiben wollen.

Das Gefäss, in welchem der Versuch ausgeführt werden soll, wird, mit reiner, trockener Luft gefüllt, auf die Temperatur, bei welcher die Dichte bestimmt werden soll, erhitzt und sodann die darin enthaltene Luft durch einen Strom luftfreien Salzsäuregases verdrängt und in ein mit Wasser gefülltes Gasmessrohr geleitet. Hierauf wird, während

die Erhitzung fortgesetzt wird, die Salzsäure durch einen Luftstrom verdrängt und nun das zu untersuchende Gas in den Apparat eingeleitet, bis es denselben vollständig erfüllt. Dann wird es, mittelst Luft oder Wasserstoff, in einen gewogenen, mit einer das Gas aufnehmenden Absorptionsflüssigkeit gefüllten Kaliapparat getrieben. Durch Wägung desselben erfährt man das Gewicht des Gases, aus dem erhaltenen Luftvolum berechnet man das Gewicht der Luft, welche der Apparat bei derselben Temperatur zu fassen vermag, und der Quotient aus beiden Gewichten ergiebt die gesuchte Dichte.

Für Temperaturen bis zum Siedepunkt des Diphenylamins bedienten wir uns des in Fig. 1 dargestellten Apparates. In dem Glas-

Fig. 1.



mantel B, der von der kugelförmigen Erweiterung angefangen eine Höhe von 400 mm hat, wurde die Substanz, deren Dampf zum Erhitzen des Gefässes A verwendet wurde, zum Sieden gebracht. Der Apparat A besteht aus einem 200 mm hohen Cylinder von ca. 30 mm Durchmesser a und den beiden Capillaren b und c, welche an ihren aus dem Mantel B herausragenden Enden rechtwinklig gebogen sind. A ist in dem Mantel B durch einen (in zwei Hälften zerschnittenen) Pfropfen befestigt, in den die Kühlröhre e eingesetzt ist. Durch das Rohr

b treten die Gase in den Apparat ein, aus *c* werden sie entweder durch das mittelst eines Verbindungsstückes aus Kautschuk angesetzte capillare Gasentbindungsrohr *d* in eine Messröhre geleitet, oder, wenn sie absorbirt werden sollen, in einen an *c* angesetzten Kaliapparat. Die zur Luftverdrängung gebrauchte Salzsäure wird aus einem Gemenge von 500 g Kochsalz, 900 g engl. Schwefelsäure und 200 g Wasser entwickelt. Ein solches Gemisch liefert durch sechs Stunden einen regelmässigen Chlorwasserstoffstrom.

Wir haben die Anwendbarkeit der Methode an Kohlensäure und Chlorwasserstoff geprüft und zwar im Dampf von Wasser, Anilin, Amylbenzoat und Diphenylamin.

Die Versuche gaben befriedigende Resultate. Um Dichtebestimmungen bei der Siedetemperatur des Schwefels ausführen zu können, vertauschten wir Anfangs den Glasmantel an unserem Apparate mit einem eisernen Cylinder, in welchem der Schwefel zum Sieden gebracht wurde. Wir konnten so aber nicht den ganzen Apparat auf 444° erhitzen. Die Mitteltemperatur (aus dem erhaltenen Luftvolumen berechnet) lag vielmehr zwischen 400 und 420°. Die auf diese Weise ausgeführten Gasdichtebestimmungen gaben indessen, da ja das Resultat durch die geringere Höhe der Temperatur nicht beeinflusst wird, ebenfalls sehr gute Resultate, wie aus folgenden Zahlen zu sehen ist:

Kohlensäure.

Luftvolum (feucht) 48.6 ccm, Temperatur 17°, Barometerstand 728 mm, Tension des W.-D. bei 17° 14.4 mm, $CO_2 = 0.085$ g.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	1.53	1.53

Chlorwasserstoff.

Alle Daten wie beim vorigen Versuch. $HCl = 0.070$ g.

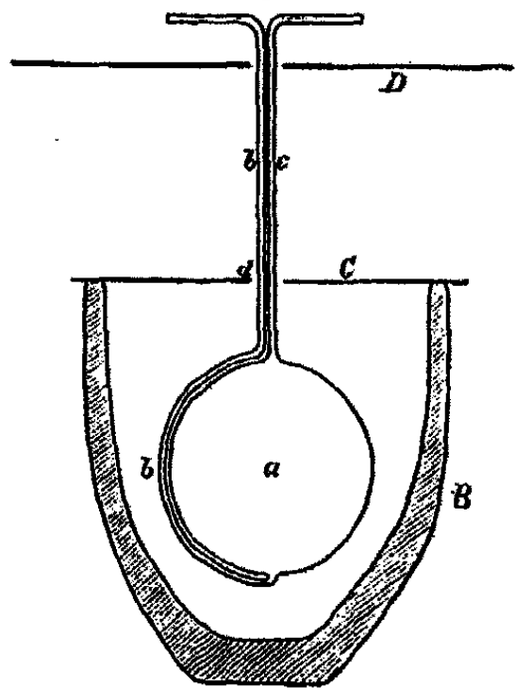
	Berechnet	Gefunden
Dichte	1.26	1.26

Um indessen Versuche anstellen zu können, bei welchen die ganze Gasmasse genau auf die Temperatur des siedenden Schwefels oder siedenden Phosphorpentasulfids erhitzt war, änderten wir den Apparat für diese höheren Temperaturen so ab, dass der Cylinder *a* in Fig. 1 mit der Kugel *a* in Fig. 2 vertauscht wurde. So konnten wir leicht das ganze Gefäss constant auf die Siedetemperatur erhitzen.

Die Gaszuleitung erfolgte durch die Capillare *b*, die Ableitung durch *c*. Der Durchmesser der Kugel betrug ca. 60 mm, die Länge von *c* bis zur Biegung 200 mm. Die Erhitzung geschah in einem Tiegel, wie man ihn bei den Dampfdichtebestimmungen mit Wood'schem

Metall anwendet. Der Tiegel war oben durch zwei bis in die Mitte geschlitzte, übereinander gelegte Eisenbleche geschlossen, so dass die

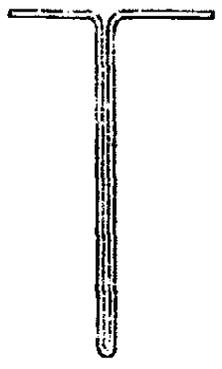
Fig. 2.



Schwefeldämpfe nur bei *d* austreten können. Unter der Biegung der Capillaren befanden sich ebenfalls zwei Blechschirme, um die Zuleitungs- und Ableitungsschläuche vor der Schwefelflamme zu schützen Für einen Versuch reichten ca. 120 g Schwefel aus. Derselbe wurde durch einen Vierbrenner ins Kochen gebracht. Die Bestimmung des Luftvolums einerseits, das Füllen des Apparates mit dem zu untersuchenden Gase nebst Absorption desselben andererseits, werden beim Arbeiten mit Schwefel und Phosphorpentasulfid mit Vortheil nicht während eines einmaligen Erhitzens, sondern in zwei getrennten Operationen ausgeführt. Dichtebestimmungen der Kohlensäure im Schwefel- und Schwefelphosphordampf gaben mit der Theorie übereinstimmende Zahlen.

Bei Gasen, welche sich bei der Versuchstemperatur dissociiren, also in der Hitze ihre Dichte ändern, ist es nöthig, um den Grad der Dissociation festzustellen, noch eine Correctur anzubringen. Die aus dem Tiegel herausragenden Theile des Apparates werden nämlich eine niedrigere Temperatur haben als die im Tiegel befindlichen. Um diesen, übrigens bei dem geringen Inhalt der Capillaren sehr kleinen Fehler zu eliminiren, benutzen wir den Compensationsapparat, Fig. 3. Dieser ist aus demselben Glasrohr gefertigt, wie die Capillaren des Apparates Fig. 2, und hat genau den gleichen Inhalt wie die nicht zur Kugel gehörigen Theile dieser. Wenn

Fig. 3.



man nun die bei der Versuchstemperatur in dem Compensator befindliche Luft misst, ferner ebenfalls das in ihm enthaltene Gasquantum wägt, und diese beiden Werthe von den mit dem Kugelapparate erhaltenen abzieht, so erhält man nur auf den Inhalt der Kugel *a* in Fig. 2 bezügliche Zahlen. Die Versuche mit dem Compensator werden in der Weise ausgeführt, dass derselbe über den mit kochendem Schwefel oder Pentasulfid gefüllten Tiegel gebracht wird, so dass sein unteres Ende durch die Durchbohrung des Deckels geht. So arbeitet man genau unter denselben Bedingungen, wie während des eigentlichen Experiments.

Der Kugelapparat lässt sich auch als Lufthermometer benutzen, und wir haben mit ihm den Siedepunkt des Schwefels bestimmt. Dies Verfahren entspricht ganz den von Deville und Troost, Crafts und Meier, sowie V. Meyer ausgeführten Messungen hoher Temperaturen. Man muss zu diesem Zwecke die Capacität der Kugel kennen, was bei der Dichtebestimmung nicht erforderlich ist. Es ist hierbei auch die Compensation für die Capillaren, sowie die Ausdehnung des Glases in Rechnung zu bringen, welche letztere sich bei der Dichtebestimmung ebenfalls eliminirt.

Wir erhielten so folgende Werthe:

Luftinhalt des ganzen Kugelapparates bei 15° (t), feucht gemessen bei 726 mm Barometerstand (b) und 15.1° C. (t_1): 91.5 ccm (A).

Luftinhalt des Compensators unter denselben Bedingungen: 0.8 ccm (a).

Luftinhalt des ganzen Kugelapparates im siedenden Schwefel, feucht gemessen bei 728 mm Barometerstand (b_1) und 16° C. (t_2): 37.3 ccm (H).

Luftinhalt des Compensators unter den gleichen Bedingungen: 0.3 ccm (h).

Bezeichnet man nun die Capacität der Kugel bei 0° mit V, das im erhitzten Apparate enthaltene Quantum Luft, trocken gemessen bei 0° und dem Barometerstand des Versuchs, mit v, so ist offenbar die gesuchte Temperatur T:

$$T = \frac{V - v}{v\alpha - V\gamma}$$

wenn α den Ausdehnungscoëfficient der Gase (0.00366) und γ den cubischen Ausdehnungscoëfficient des Glases (0.00003) bedeutet.

Die Werthe von V und v liefern die Gleichungen:

$$V = \frac{(A - a)(b - w_1)(1 + \alpha t)}{b(1 + \gamma t)(1 + \alpha t_1)}$$

und

$$v = \frac{(H - h)(b_1 - w_2)}{b_1(1 + \alpha t_2)},$$

in denen w_1 und w_2 die Werthe der Tension des Wasserdampfes bei den Temperaturen t_1 und t_2 bedeuten.

So berechnet sich aus unseren Daten der Siedepunkt des Schwefels zu 446° C. für den Barometerstand 728 mm, ein Resultat, das mit den genannten vorliegenden Bestimmungen befriedigend übereinstimmt.

Wir glauben, dass diese Methode der Siedepunktsbestimmung bei höheren Temperaturen innerhalb gewisser Grenzen eine sehr genaue ist, da die durch die capillaren, nicht erhitzten Theile bedingten Fehler aufs vollständigste compensirt werden. Wir beabsichtigen, den Apparat in diesem Sinne weiter zu verwerthen.

Zürich, Januar 1882.

---

28. Fr. Gantter und Carl Hell: Ueber Bromsubstitutionsprodukte der Korksäure.

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

Vor Kurzem hatte der Eine von uns in diesen Berichten[1]) mitgetheilt, dass uns die Bromirung von Säuren der Oxalsäurereihe nach einer neuen, durch grosse Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung sich auszeichnenden Methode gelungen sei. Ausgehend von der Thatsache, dass Brom auf Säureanhydride bezw. Säurechloride oder -Bromide rascher und vollständiger substituirend einwirkt als auf Säurehydrate, suchten wir die Bromirung so vorzunehmen, dass dieselbe mit der Darstellung des Anhydrids oder Bromids zugleich in einer Operation durchgeführt werden konnte. Wir theilen im Nachstehenden zunächst die Resultate mit, welche wir bei der Bromirung der Korksäure, die uns in grösseren Quantitäten zu Gebote stand, erhalten haben.

Nach der Gleichung:

$$4\,C_6H_{12}(COOH)_2 + P + 5\,Br = 4\,C_6H_{12}(C_2O_3) + H_3PO_4 + 5\,HBr$$

wären auf je 100 g Korksäure zur Ueberführung in ihr Anhydrid 4.4 g Phosphor und 57.4 g Brom erforderlich. Zahlreiche Versuche haben uns indessen belehrt, dass die Gegenwart von einer weit geringeren Menge Phosphors als dieser theoretisch verlangten, ja dass selbst eine minimale Quantität desselben genügt, um die Reaktion einzuleiten und sie schon in der Wasserbadhitze bei genügend vorhandenem Brom bis zur Bildung der Dibromkorksäure durchzuführen und dass nur die Schnelligkeit des Substitutionsvorganges einigermassen abhängig von der Menge des beigemengten Phosphors ist. So fanden wir zum

[1]) Diese Berichte XIII, 891.

Beispiel, dass die Einwirkung von 5 ccm Brom auf 10 g Korksäure bei Anwendung von 0.500 g Phosphor in etwa 30—40 Minuten vollendet war, während bei einem Zusatz

von 0.250 g Phosphor ca. 1 Stunde
» 0.100 » » » $1^1/_2$—2 Stunden
» 0.050 » » » 3—$3^1/_2$ »
» 0.025 » » » $3^1/_2$—4 »
» 0.010 und 0.005 g Phosphor

ungefähr gleich lange Zeit beansprucht wurden, um das Verschwinden der Bromdämpfe herbeizuführen.

Wie diese Versuche zeigen, ist schon ein verschwindend kleiner Bruchtheil der der obigen Gleichung entsprechenden Phosphormenge (0.05 pCt. der angewandten Korksäure und wahrscheinlich noch weniger) genügend, um die Substitution, die ohne diesen geringfügigen Zusatz von amorphem Phosphor im Wasserbade wenigstens nicht eintreten würde, zu vollenden. Die Wirkung des Phosphors muss daher als eine sogenannte katalytische angesehen werden, d. h. sie besteht nur darin, dass sie den Anstoss giebt zu einer Reihe von Reaktionen, in deren Verlauf immer wieder neue Molekeln der der Einwirkung des Broms sonst unzugänglichen Korksäure in solche Derivate übergeführt werden, auf welche das Brom substituirend einwirken kann. Die Art und Weise, in welcher dies geschieht, lässt verschiedene Erklärungen zu. Es ist wohl kein Zweifel, dass bei der ersten Einwirkung von Brom auf das Gemenge von Phosphor und Korksäure in der Kälte sich zunächst Phosphorbromid bildet. Dieses reagirt entweder schon in der Kälte, jedenfalls aber beim Erwärmen auf einen Theil des Korksäurehydrats in der der obigen Gleichung entsprechenden Weise, so dass auf das entstandene Korksäureanhydrid nun das Brom substituirend einwirken kann unter Bildung von Bromkorksäureanhydrid und Bromwasserstoff.

Der die Katalyse erklärende Kreisprocess stellt sich nun dadurch her, dass sich entweder das entstandene Bromkorksäureanhydrid mit dem unveränderten Korksäurehydrat einfach umsetzt in Bromkorksäurehydrat und Korksäureanhydrid, auf welches letztere dann wieder neue Mengen Brom substituirend einwirken können, entsprechend den folgenden Gleichungen:

I. $(n-1)\,C_8H_{14}O_4 + C_8H_{12}O_3 + 2n\,Br = (n-1)\,C_8H_{14}O_4 + C_8H_{11}BrO_3 + HBr + 2n - 2\,Br.$

II. $C_8H_{11}BrO_3 + (n-1)\,C_8H_{14}O_4 = (n-2)\,C_8H_{14}O_4 + C_8H_{12}O_3 + C_8H_{13}BrO_4.$

III. $(n-2)\,C_8H_{14}O_4 + C_8H_{12}O_3 + (2n-2)\,Br = (n-2)\,C_8H_{14}O_4 + C_8H_{11}BrO_3 + HBr + (2n-4)\,Br.$

IV. $C_8H_{11}BrO_3 + (n-2)\,C_8H_{14}O_4 = (n-3)\,C_8H_{14}O_4 + C_8H_{12}O_3 + C_8H_{13}BrO_4$

u. s. f. bis alles Brom bezw. alle Korksäure verschwunden ist, oder, was für uns noch wahrscheinlicher ist, es findet die weitergehende Anhydridisirung der Korksäure unter Mithilfe der bei der ersten Einwirkung entstehenden und sich stetig vermehrenden Bromwasserstoffsäure statt. Dass in der That Bromwasserstoffsäure auf Dicarbonsäuren anhydridisirend einzuwirken vermag, geht aus den Untersuchungen von Urech [1]) über die Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäureäther hervor. Wir glauben jedoch noch besonders hervorheben zu müssen, dass man sich diese Reaktion nicht so zu denken braucht, als ob die sich bei der voranschreitenden Substitution fortgesetzt bildende Bromwasserstoffsäure auch fortgesetzt dem noch vorhandenen Korksäurehydrat Wasser entziehe, so dass schliesslich in dem Reaktionsprodukt nur gebromtes Korksäureanhydrid und wässerige Bromwasserstoffsäure zugegen wäre. Diese Vorstellung steht schon im Widerspruch mit dem thatsächlichen Ergebniss, dass erhebliche Mengen eines Säureanhydrids nur bei Anwendung grösserer Phosphormengen nachzuweisen sind. Es ist vielmehr kaum zu bezweifeln, da zwischen Wasser und Bromwasserstoff einerseits und Wasser und Korksäureanhydrid andererseits ein anderes Anziehungsverhältniss bestehen wird, als zwischen den Erstgenannten und Wasser und Bromkorksäureanhydrid, dass das bei der Substitution entstandene Bromkorksäureanhydrid vermöge seiner stärkeren Anziehung zum Wasser das vorher von der überschüssigen Bromwasserstoffsäure dem Korksäurehydrat entzogene Wasser wieder aufnehmen und sich in Bromkorksäurehydrat umwandeln kann. Der dadurch wieder entwässerte Bromwasserstoff hat aber jetzt aufs Neue die Fähigkeit erlangt auf Korksäurehydrat wasserentziehend einzuwirken.

Der Vorgang der Katalyse würde sich darnach durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen:

I. $n\,C_8H_{14}O_4 + x\,HBr = (n-1)\,C_8H_{14}O_4 + C_8H_{12}O_3 + x\,HBr + H_2O.$

II. $(n-1)\,C_8H_{14}O_4 + C_8H_{12}O_3 + 2n\,Br = (n-1)\,C_8H_{14}O_4 + C_8H_{11}BrO_3 + (x+1)\,HBr + (2n-2)Br.$

III. $C_8H_{11}BrO_3 + H_2O = C_8H_{13}BrO_4.$

IV. $(n-1)\,C_8H_{14}O_4 + (x+1)\,HBr = (n-2)\,C_8H_{14}O_4 + C_8H_{12}O_3 + (x+1)\,HBr + H_2O.$

V. $(n-2)\,C_8H_{12}O_4 + C_8H_{12}O_3 + (2n-2)\,Br = (n-2)\,C_8H_{14}O_4 + C_8H_{11}BrO_3 + (x+2)\,HBr + (2n-4)\,Br.$

u. s. f.

Welche von diesen beiden Annahmen die richtige ist, können wir bis jetzt noch nicht entscheiden. Es wird sich diese Frage wohl durch die Bestimmung der Substitutionsgeschwindigkeit beantworten

[1]) Diese Berichte XIII, 340.

lassen. Im ersteren Falle wird diese für gleiche Zeitintervalle eine gleichmässige, in dem zweiten Falle dagegen, da die Menge des Bromwasserstoffs stetig wächst, eine beschleunigte sein müssen.

Eine dritte mögliche Erklärung, dass durch die gebildete Bromwasserstoffsäure ein Additionsprodukt zwischen Korksäure, Brom und Bromwasserstoff zu Stande kommt, ähnlich wie es der Eine von uns bei der Essigsäure beobachtet hatte, darf gleichfalls nicht aus dem Auge gelassen werden, wenn auch ein direkter Beweis für das Bestehen einer derartigen additionellen Verbindung bei den Dicarbonsäuren noch nicht beigebracht ist. Eine Beobachtung, welche für das Bestehen solcher lockeren Molekülverbindungen auch in der Reihe der zweibasischen Säuren spricht, möge jedoch hier Erwähnung finden. Wenn man nämlich bei der Bromirung das Erhitzen im Wasserbade unterbricht, ehe die Substitution beendet ist, so findet man, wenn auch in der Hitze die Röhre noch dick mit Bromdämpfen angefüllt war, nach dem Erkalten der Röhre den Bromdampf fast vollständig verschwunden, und auch nach dem Oeffnen der Röhre ist die Tension des noch unveränderten Broms eine sehr geringe, während nach dem Uebergiessen des röthlich gefärbten festen Röhreninhaltes mit Wasser eine reichliche Bromabscheidung und Entwicklung der Bromdämpfe stattfindet.

Die Bromirung selbst wurde wie gewöhnlich in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen. Die Röhren wurden gewöhnlich mit je 10 g reiner und zur Entfernung jeder Feuchtigkeit vorher geschmolzener und fein zerriebener Korksäure, mit welcher man die nöthige Menge trockenen amorphen Phosphors innig gemengt hatte, beschickt, dann die abgemessene Brommenge in kleinen Portionen allmählich zugesetzt. Bei Anwendung von grösseren Mengen Phosphor (0.5 g) geht die erste Einwirkung des Broms unter Feuererscheinung und heftiger Bromwasserstoffentwicklung vor sich. Man darf daher das Brom immer nur in kleinen Portionen und erst dann zusetzen, wenn die vorhergehende heftige Einwirkung nachgelassen hat, was man am einfachsten durch eine automatisch wirkende Tropfvorrichtung erreicht. Wendet man weniger Phosphor (0.1 g und darunter) an, so kann man die nöthige Brommenge auch auf einmal zusetzen, ohne von der entweichenden Bromwasserstoffsäure zu sehr belästigt zu werden. Nach dem Zuschmelzen wird das Rohr im Wasserbad so lange erhitzt, bis die rothbraune Farbe des freien Broms vollständig verschwunden und der in der Wärme vollkommen flüssige Röhreninhalt nur noch gelb gefärbt erscheint. Aus der geöffneten Röhre wird dann durch längeres Erwärmen im Wasserbad der Bromwasserstoff grösstentheils verjagt und der bald mehr, bald weniger fest gewordene Röhreninhalt in heissem Wasser gelöst. Aus der vollkommen klaren Lösung scheidet sich beim Erkalten ein aus Mono- und Dibromkorksäure bestehendes

Gemenge in der Form eines schweren Oeles ab, das erst nach einiger Zeit, besonders bei öfterem Umrühren mit dem Glasstab krystallinisch erstarrt. Es wird hierauf mit kaltem Wasser fein zerrieben und auf dem Saugfilter gut ausgewaschen, um Bromwasserstoff und Phosphorsäure vollständig zu entfernen. Die Waschwässer und Mutterlaugen werden für sich eingedampft und geben noch eine kleine Menge krystallisirter Säuren. Die davon resultirende Mutterlauge wird mit Aether ausgeschüttelt, wobei ein schwer krystallisirender Syrup hinterbleibt, dessen Untersuchung noch nicht beendet ist.

Die Trennung der Monobrom- von der Dibromkorksäure in diesem Gemenge gelingt am besten nach folgendem, auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden Säuren in warmem Wasser beruhenden Verfahren. Monobromkorksäure löst sich nämlich schon in Wasser von 60—70° beinahe in jedem Verhältniss, während die Dibromkorksäure sich erst in kochendem Wasser leicht löst. Digerirt man daher das gewaschene rohe Gemenge beider Säuren mit Wasser von 60 bis 70° einige Minuten, so setzt sich die Dibromkorksäure als feiner, krystallinischer Schlamm zu Boden, während die Monobromkorksäure vollkommen in Lösung geht. Wird das nach dem Abgiessen der Lösung zurückbleibende feine Pulver von Dibromkorksäure noch zweimal mit Wasser von 60 — 70° digerirt, schliesslich abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen, so wird die letzte Spur von Monobromkorksäure entfernt, so dass nach dem Umkrystallisiren des Rückstandes aus siedendem Wasser reine Dibromkorksäure erhalten wird.

Grössere Schwierigkeiten macht die Reingewinnung der Monobromkorksäure. Aus der nach dem Vorhergehenden durch Abgiessen erhaltenen klaren Lösung scheidet sich die Monobromkorksäure nach dem Erkalten als schweres Oel ab, das aber stets noch beträchtliche Mengen von Dibromkorksäure gelöst enthält und bald wieder erstarrt. Die erstarrte Masse wird dann aufs Neue mit einer geringeren Menge weniger warmen Wassers als das erste Mal digerirt, worauf wieder ein Theil der in dem Oel gelöst gewesenen Dibromkorksäure zurückbleibt. Die aus der abgegossenen warmen Lösung sich wieder als Oel ausscheidende und bald wieder erstarrende Monobromkorksäure enthält immer noch Dibromkorksäure, welche sich aber auch durch öftere Wiederholung dieser Operation nicht vollständig von der Monobromkorksäure trennen lässt. Man muss zu diesem Zwecke noch einen anderen Weg einschlagen. Die Monobromkorksäure besitzt, wie schon erwähnt, die Eigenschaft, sich aus ihrer wässrigen Lösung als Oel abzuscheiden, das nur ganz allmählich und erst nach längerem Stehen vollständig erstarrt. Unter den zuerst sich ausscheidenden Krystallen befindet sich der grösste Theil der im Oel gelöst gewesenen Dibromkorksäure; saugt man daher nach eingetretener theilweiser Krystallisation das Oel

von dem krystallisirten Theil ab, so enthält der letztere fast alle Dibromkorksäure, die durch nochmalige Behandlung mit lauem Wasser und fraktionirte Krystallisation jetzt vollends abgeschieden werden kann, während das Oel nur noch Spuren derselben enthält.

Nachdem wir so ein Verfahren herausgefunden hatten, welches uns die Trennung der Dibromkorksäure von der Monobromkorksäure fast quantitativ genau ermöglichte, haben wir noch eine Anzahl von Versuchen mit wechselnden Phosphor- und Brommengen ausgeführt, um namentlich die Frage zu entscheiden, ob die Phosphormenge von nachweisbarem Einfluss auf die Bildung des einen oder des anderen Substitutionsproduktes ist oder nicht. Unsere Versuche haben diese Frage dahin entschieden, dass, so lange wenigstens der Phosphorzusatz diejenige Grenze nicht überschreitet, bei welcher nur das Anhydrid aber kein Bromid sich bilden kann, nur die Menge des zugesetzten Broms für die Natur des entstehenden Substitutionsproduktes maassgebend ist.

I. Versuch.

10 g Korksäure, 5 ccm Brom und 0.400 Phosphor geben 15.1 g krystallisirtes Gesammtsubstitutionsprodukt, darin nur 0.4 g Dibromkorksäure.

II. Versuch.

10 g Korksäure, 7 ccm Brom und 0.400 g Phosphor gaben im Ganzen 18.0 g Substitutionsprodukte, darin 5.1 g Dibromkorksäure.

III. Versuch.

10 g Korksäure, 3.7 ccm Brom und 0.100 g Phosphor gaben 17.4 g Substitutionsprodukte mit 3.1 g Dibromkorksäure.

IV. Versuch.

10 g Korksäure, 3 ccm Brom und 0.075 g Phosphor gaben 15.2 g Substitutionsprodukte mit höchstens 0.5 g Dibromkorksäure.

V. Versuch.

10 g Korksäure, 5 ccm Brom und 0.075 g Phosphor gaben 17.8 g Substitutionsprodukte mit 7.6 g Dibromkorksäure.

VI. Versuch.

10 g Korksäure, 6 ccm Brom und 0.075 g Phosphor gaben 18.3 g Substitutionsprodukte mit 9.5 g Dibromkorksäure.

VII. Versuch.

10 g Korksäure, 3 ccm Brom und 0.050 g Phosphor gaben 15.4 g Gesammtsubstitutionsprodukt und fast keine Dibromkorksäure.

Ganz ähnliche Resultate wie bei diesem VII. Versuche wurden auch erhalten, als bei gleicher Brommenge der Phosphorzusatz auf 0.025 g, dann auf 0.010 g und schliesslich auf 0.005 g vermindert wurde.

Wie diese Versuche ergeben, wird bei Anwendung von soviel Brom als zur Bildung der Monobromkorksäure nöthig ist, diese fast ausschliesslich gebildet, während bei steigendem Bromzusatz immer mehr der Dibromkorksäure entsteht. Es ist daher kein Zweifel, dass unter den angegebenen Verhältnissen die Einwirkung des Broms auf die Korksäure in zwei deutlich unterschiedenen Phasen:

1) Umwandlung der Korksäure in Monobromkorksäure,

2) Umwandlung der Monobrom- in Dibromkorksäure,

erfolgt, und nicht in der Weise, dass beide Substitutionsprodukte gleichzeitig neben einander entstehen.

Man hat es daher bei dem von uns vorgeschlagenen Bromirungsverfahren ganz in der Hand, sowohl Mono-, als auch Dibromkorksäure nach Belieben darzustellen. Für die Darstellung der Monobromkorksäure wird es sich übrigens empfehlen, da die Trennung der unverändert gebliebenen Korksäure von der Monobromkorksäure schwieriger ist, als die Trennung der Dibromkorksäure von derselben, den Bromzusatz so zu bemessen, dass noch eine kleine Menge Dibromkorksäure mitentsteht. Man ist dann sicher, in dem Reaktionsprodukt keine unveränderte Korksäure mehr anzutreffen.

Ueber die Eigenschaften und das Verhalten der beiden, von uns rein dargestellten Substitutionsprodukte der Korksäure können wir bis jetzt folgende Angaben machen.

Monobromkorksäure.

Die Monobromkorksäure lässt sich nicht in deutlichen Formen krystallisirt erhalten. Sie scheidet sich aus heisser, concentrirterer, wässriger Lösung als ein farbloses, schweres Oel aus, welches erst nach einiger Zeit, rascher beim Umrühren mit einem Glasstab, zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt, der sich durch Zerdrücken mit dem Glasstab in ein feines Pulver verwandeln lässt. Aus verdünnteren Lösungen wird sie in zusammenhängenden Krystallkrusten erhalten. In Alkohol und Aether ist sie schon in der Kälte sehr leicht löslich; in Petroleumäther dagegen so gut wie gar nicht. Aus der ätherischen Lösung scheidet sie sich in harten, an den Wänden fest haftenden Krusten ab.

Eine Brombestimmung ergab 31.60 pCt. Brom statt 31.62 pCt. Brom.

Bei einer zweiten Bestimmung, mit einer weniger sorgfältig gereinigten Substanz ausgeführt, wurden 32.59 pCt. Brom gefunden.

Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 102—103°.

Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sie sich unter theilweiser Verkohlung und Entwicklung von Bromwasserstoff, Kohlensäure und eigenthümlich gewürzhaft riechenden Dämpfen; das in die Vorlage übergehende, krystallinisch erstarrende Destillat besteht fast ausschliess-

lich aus wieder zurückgebildeter Korksäure. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird Bromwasserstoff entzogen. Es entsteht eine neue bromfreie, aus Wasser leicht krystallisirbare Säure vom Schmelzpunkt 165—170°, wahrscheinlich das Isomere der Xeronsäure, für welche wir den Namen Suberconsäure in Vorschlag bringen.

Feuchtes Silberoxyd wirkt sehr energisch ein; es bildet sich Bromsilber und das Silbersalz einer Oxysäure, welches nach dem Zersetzen durch überschüssige Salzsäure beim Schütteln mit Aether an denselben eine leicht krystallisirbare, in kaltem Wasser schwer lösliche Säure vom Schmelzpunkt 137° abgiebt, welche entweder die Oxykorksäure selbst oder das Aetheranhydrid derselben sein wird.

Auch die Einwirkung des Cyankaliums auf Monobromkorksäure haben wir studirt, um zur Synthese einer neuen dreibasischen Säure zu gelangen. Die Säure wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt und dann in alkoholischer Lösung mit Cyankalium einige Zeit und nachdem unter Braunfärbung eine deutliche Abscheidung von Bromkalium stattgefunden hatte, mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Nachlassen der Ammoniakentwicklung wurde auf dem Wasserbade der Alkohol verdampft, die braungefärbte, wässrige Lösung durch Salzsäure zersetzt und der entstandene, braunschwarze Niederschlag nach dem Auswaschen mit heissem Wasser ausgekocht, heiss filtrirt und auf diese Weise die mit entstandenen, humusartigen Verbindungen grösstentheils entfernt. Aus der heissen Lösung krystallisirten beim Erkalten gelb gefärbte Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure weiss erhalten werden konnten, die aber nach ihrem, bei 140° liegenden Schmelzpunkt und sonstigem Verhalten aus reiner Korksäure bestehen. Diese leichte, auch bei Halogenderivaten der Bernsteinsäure schon beobachtete Reduktion durch Cyankalium lässt sich wohl am einfachsten dadurch erklären, dass zunächst die dreibasische Säure entsteht, die sich aber bei der angegebenen Behandlung, besonders beim Abdampfen mit dem überschüssigen Alkali unter Kohlensäureabspaltung wieder in die zweibasische Säure umwandelt.

Dibromkorksäure.

Die Dibromkorksäure krystallisirt aus ihrer heissen, wässrigen Lösung in flachen, weissen, stark glänzenden, häufig sternförmig vereinigten, zugespitzten Prismen vom Schmelzpunkt 172—173°. Zwei Brombestimmungen ergaben 48.10 und 47.95 statt 48.19 pCt. Brom. In kaltem Wasser ist sie schwer, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich, in Petroleumäther ist sie in der Kälte, wie in der Wärme so gut wie unlöslich. Wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, findet partielle Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff und

Bildung schwarzbrauner, theerartiger, auch in heissem Wasser schwer löslicher Produkte statt.

Durch alkoholisches Kali entsteht eine flüchtige, ölige Säure von widerwärtigem, an faulendes Kraut erinnernden Geruch, mit Silberoxyd eine leicht lösliche, schwierig krystallisirbare Säure, wahrscheinlich die entsprechende Dioxykorksäure, welche besonders durch ein in Wasser lösliches und daraus leicht krystallisirbares Calciumsalz charakterisirt ist.

Die nähere Untersuchung der gebromten Korksäuren, sowie ihrer hier nur beiläufig erwähnten neuen Derivate behalten wir uns vor, und hoffen, dass wir sowohl über die einzelnen neuen Verbindungen, als auch über die gleichfalls schon in Angriff genommenen Bromirungsversuche anderer Dicarbonsäuren in Bälde genauere Mittheilung machen können.

Stuttgart, chem. Laborat. d. techn. Hochschule; Januar 1882.

---

29. Ad. Liebmann: Synthese der homologen Phenole.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

a. Isobutylphenol.

In meiner ersten Mittheilung[1]) habe ich ziemlich genau die Darstellungsmethode dieses Phenols beschrieben. Ich möchte jedoch noch einige Erfahrungen, die die Ausbeute beträchtlich steigern und mit deren Hülfe sich dieser Körper spielend leicht machen lässt, in ergänzender Weise hinzufügen. Man erwärmt das Gemenge von Phenol, Isobutylalkohol und Zinkchlorid so lange mit starker Flamme, bis ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer 180° zeigt. Alsdann mässigt man die Wärmezufuhr und verfährt genau, wie ich es in meiner ersten Abhandlung mitgetheilt habe. Die Reaktion tritt bei 180° ein und während des ganzen Verlaufs derselben wurden kaum Temperaturschwankungen bemerkt — das Thermometer schwankte zwischen 180—182°. Die Operation nimmt ziemlich genau, ganz unabhängig von der Menge des angewandten Materials, 45 Minuten in Anspruch, wie mich fast sämmtliche Darstellungen lehrten. Gerade die Kenntniss der Dauer des Reaktionsverlaufs befördert die Ausbeute sehr, da das Auftreten weisser Dämpfe, die ich früher als Kriterium für die Beendigung der Reaktion angegeben habe, schon weitergehende Zersetzungen anzeigt. Man kann sich auf diese Weise in sehr kurzer Zeit diesen Körper kiloweise machen.

[1]) Diese Berichte XIV, 1842.

Es ist mir auch gelungen, eine Sulfosäure des Isobutylphenols darzustellen. Man löst dasselbe in kalter, rauchender Schwefelsäure — gelinde Erwärmung veranlasst schon lebhaftes Aufschäumen — und lässt mehrere Tage stehen. Giesst man alsdann in kaltes Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, so krystallisirt, nachdem von schwefelsaurem Baryt abfiltrirt und das Lösungsmittel fast vollständig über Schwefelsäure im Exsiccator verdunstet ist, ein Salz aus, das in warzenförmigen Gebilden anschiesst. Dasselbe verwittert im Exsiccator. Eine Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

0.7052 g Substanz ergaben 0.2714 g $BaSO_4$, entsprechend 0.1595 g Ba = 22.617 pCt. Ba.

$\left(C_6H_3\begin{cases}OH\\C_4H_9\\SO_3\end{cases}\right)_2Ba$ verlangt 23 pCt. Ba.

b. Amylphenol.

Die Darstellung dieses Körpers bietet mehr Schwierigkeiten; auch ist die Ausbeute schlechter, da stets Nebenreaktionen eintreten. Ganz besonders verhindert die Bildung von Kohlenwasserstoffen — die Einwirkung des Zinkchlorids auf Amylalkohol, über die Wurtz seiner Zeit ausführliche Mittheilungen gemacht hat — eine reichlichere Ausbeute des neuen Phenols. Indessen erhielt ich aus 300 g Phenol stets zum wenigsten 150 g Amylphenol, so dass auch dieser Körper leicht in grösseren Mengen zu beschaffen ist. Auch hier beobachtete ich *dieselben Vorsichtsmassregeln, wie bei der Darstellung des Butylphenols.* Erst wurde stark erhitzt, bis ein eingesenktes Thermometer 180° zeigte, dann die Flamme gemässigt. Der Verlauf der Reaktion, die stets zwischen 180—182° vor sich ging, nahm ebenfalls gegen 45 Minuten in Anspruch. Es waren dann zwei Schichten eingetreten, die sich nicht mehr änderten. Man kann nun, nachdem das Zinkchlorid durch Wasser und etwas Salzsäure entfernt ist, ebenso verfahren wie beim Butylphenol. Ich habe indess eine andere Methode praktischer gefunden. Anstatt direkt zu destilliren, löst man die Masse in Natronlauge und trennt durch einen Scheidetrichter von darauf schwimmenden Kohlenwasserstoffen. In die alkalische Lösung wird alsdann Wasserdampf eingeleitet, um geringe Mengen von Phenylamyläther, die sich stets bilden und der alkalischen Flüssigkeit anhaften, zu entfernen. Darauf wird mit Salzsäure ausgefällt und das ausgeschiedene Oel, ein Gemenge von Phenol und Amylphenol, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch fraktionirte Destillation getrennt.

Das Amylphenol ist nur sehr wenig in kochendem Wasser löslich, aus dem es beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt, wie angegeben, bei 92—93°, sein Siedepunkt bei 248—250°.

Derivate dieses Körpers, Nitropropukt, Acetyl- und Benzoylverbindung, der Methyläther u. s w., sind dargestellt, aber noch nicht näher untersucht. Die Analysen, die zu der Formel $C_6H_4\begin{matrix}OH\\C_5H_{11}\end{matrix}$ stimmen, werden an einer anderen Stelle veröffentlicht.

e. Benzylphenol.

Die Einwirkung von Benzylalkohol auf Phenol, die schon bei Gegenwart von wenig Chlorzink vor sich geht, ist eine so heftige, dass häufig der Kolbeninhalt durch das vorgelegte, lange Kühlrohr herausgeschleudert wurde. Man muss äusserst vorsichtig anwärmen — trotzdem verläuft die Reaktion so stürmisch, dass sie innerhalb weniger Secunden beendet ist, allein auch stets sehr unangenehme, über 360° siedende Nebenprodukte liefert und die Ausbeute dadurch vieles zu wünschen übrig lässt. Ausserdem entsteht bei diesem Versuch, wie bei den vorher beschriebenen, wenn auch nur in sehr geringer Menge, der Phenoläther des angewandten Alkohols. Die Reinigung dieses Phenols geschieht am besten nach der zweiten, beim Amylphenol beschriebenen Methode. Sein Siedepunkt ist in meiner ersten Mittheilung nicht richtig angegeben. Bei der Destillation tritt immer eine geringe Zersetzung ein. Destillirt man jedoch im Kohlensäurestrom oder im Vacuum, letzteres ist wegen des heftigen Stossens nicht zu empfehlen, so erhält man ein fast reines, bei 325—330°, resp. 200—210° siedendes Produkt, das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 84°, es ist identisch mit dem von Paternò[1]) durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenol bei Gegenwart von Zinkstaub dargestellten Körper. Paternò ist es durch diese Synthese gelungen, die von Zincke aufgefundene Reaktion auf Phenole auszudehnen. Nun hegt man, gegenüber der älteren Interpretation dieser Reaktion, schon längst keinen Zweifel mehr, dass es nicht das metallische Zink ist, welches die Synthese veranlasst, sondern dass durch die im Benzylchlorid immer enthaltene, freie Salzsäure zuerst Zinkchlorid gebildet wird und dieses, wie Aluminiumchlorid, den Aufbau bewirkt. Nach meinem Wissen ist dies jedoch bis jetzt nur Vermuthung, die noch des experimentellen Nachweises bedurfte. Ich hielt es daher für interessant, den Versuch auszuführen. Bringt man Phenol [1 Molekül] mit Benzylchlorid [1 Molekül] zusammen und fügt eine Spur Zinkchlorid zu, so entweichen nach wenigen Minuten, ohne dass erwärmt wird, Ströme von Salzsäure. Der Kolben wird so heiss, dass man genöthigt ist zu kühlen, und als Hauptprodukt entsteht neben geringeren Mengen hochsiedender Kohlenwasserstoffe, die nicht zur Untersuchung einluden, Benzylphenol vom Schmelzpunkt 84°.

[1]) Diese Berichte V, 288 und 435.

Durch die Identität der nach der Zincke-Paternò'schen und nach meiner Methode dargestellten Phenole ist auch gleichzeitig die Constitution der Produkte entschieden. Zincke[1]) wies nach, dass als Hauptprodukt der Einwirkung von Benzylchlorid auf Toluol Parabenzyltoluol neben geringen Mengen von Orthobenzyltoluol entsteht, und so kann man wohl schliessen, dass in den entstandenen Phenolen der Alkylrest sich zu der Hydroxylgruppe in Parastellung befindet. Ob auch Orthophenole dabei entstehen, vermag ich nicht mit Sicherheit anzugeben, jedoch ist es mir wahrscheinlich, da immer geringe Mengen eines flüssigen Körpers, der in Natronlauge löslich war, dem Amylphenol beigemengt waren, so dass es schwierig war, ein constant siedendes Produkt zu erhalten. Die Flüssigkeit erhöhte den Siedepunkt um circa 8 Grade. Direkten Nachweis für die Parastellung beizubringen, ist mir nicht gelungen, da die Oxydation des acetylirten Butylphenols mit Chromsäure in essigsaurer Lösung resultatlos blieb.

An dieser Stelle möchte ich noch erwähnen, dass es mir nicht glückte, die Synthese von Amylphenol durch Einwirkung von Amylchlorid auf Phenol bei Gegenwart von Zinkchlorid auszuführen; es fand selbst bei längerem Kochen keine Reaktion statt.

Ferner versuchte ich, die homologen Salicylsäuren darzustellen. Zu diesem Zwecke liess ich zwei Moleküle Alkohol auf ein Molekül Salicylsäure bei Gegenwart von Zinkchlorid einwirken, da ich voraussetzte, dass vielleicht Säureätherbildung vorausgehen und der Eintritt des Alkoholradikals in den Kern erst in zweiter Linie stattfinden würde. Es bildeten sich zwei Schichten. Das Zinkchlorid wurde wie gewöhnlich mit Wasser und etwas Salzsäure entfernt und das Reaktionsprodukt nach dem Trocknen destillirt. Es trat lebhafte Zersetzung ein — es entwichen Ströme eines Gases und dabei ging eine Flüssigkeit über, die in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Die Masse war leicht löslich in Alkalien, fiel nach Zusatz von Säuren wieder unverändert aus und wurde durch ihren Schmelzpunkt $97\frac{1}{2}-98^0$ und sonstige Eigenschaften als Butylphenol erkannt. Nun ist die Salicylsäure selbst nicht destillirbar, sondern zerfällt nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix} = C_6H_5OH + CO_2$$

in Phenol und Kohlensäure. Es gewinnt den Anschein, als ob in der That sich die homologe Salicylsäure gebildet habe, die dann analog der gewöhnlichen sich bei der Destillation nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{matrix}OH\\C_4H_9\\CO_2H\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}OH\\C_4H_9\end{matrix} + CO_2$$

in Butylphenol und Kohlensäure gespalten hat.

---

[1]) Diese Berichte IV, 409.

Jedoch verhinderte mich eine plötzliche Unterbrechung meiner Arbeiten an der Entscheidung dieser einfachen Frage, und bin ich dadurch gezwungen worden, diese so wenig abgerundeten und sehr lückenhaften Versuche zu veröffentlichen. Indessen wird über diesen Gegenstand, ebenso wie über die Einwirkung von Alkoholen auf andere Phenole und phenolartigen Körper bei Gegenwart von Zinkchlorid weiter gearbeitet werden.

Manchester, 16. Januar 1882.

30. B. Haas: Die Bestimmung der schwefligen Säure im Weine.

(Eingegangen am 21. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

In diesen Berichten XII, 660—662 wurde von V. Wartha die Anwendung der schwefligen Säure in der Kellerwirthschaft, der Missbrauch, der damit getrieben wird, sowie die gesundheitsschädliche Wirkung derselben besprochen, und es wurden von ihm zugleich Methoden angegeben, nach welchen man die schweflige Säure im Weine nachweisen und quantitativ bestimmen kann.

Thatsache ist, dass das Schwefeln schon seit langer Zeit in allen Weinkellereien angewendet wird, um sowohl die Fässer als auch den Wein rein zu erhalten, um die Bildung des Kahmes, des Essigstiches und anderer Krankheiten zu verhüten, und dass die schweflige Säure ein unentbehrliches Mittel ist, um kranke und insbesondere braun gewordene Weine zu heilen. Die Quantität, in welcher die schweflige Säure bereits pilztödtend wirkt, ist sehr gering, doch lässt sich nicht läugnen, dass theils aus Unkenntniss, theils aus übertriebener Verbesserungssucht, Weine und auch Moste mitunter zu stark geschwefelt werden, und dass der Genuss solcher Getränke der Gesundheit nachtheilig sein kann. Es sind nun zwei Fälle möglich. Entweder man verbietet das Schwefeln gänzlich, wodurch jedoch der Weinhandel sehr geschädigt würde, oder man gestattet das Schwefeln nur unter der Bedingung, dass der Wein einen möglichst geringen Gehalt an schwefliger Säure besitzen darf. So viel man bisher weiss, sind geringe Mengen schwefliger Säure im Weine der Gesundheit nicht schädlich, grosse Quantitäten können allerdings nachtheilig sein. Soll nun ein geringer Gehalt des Weines an schwefliger Säure erlaubt sein, ein grosser hingegen nicht, so müsste zwischen wenig und viel eine Grenze gezogen, es müsste angegeben werden, von welcher Quantität angefangen die schweflige Säure im Weine gesundheitsschädlich wirken kann. (Bisher ist eine solche Grenze nicht bekannt.) Vor allen Dingen

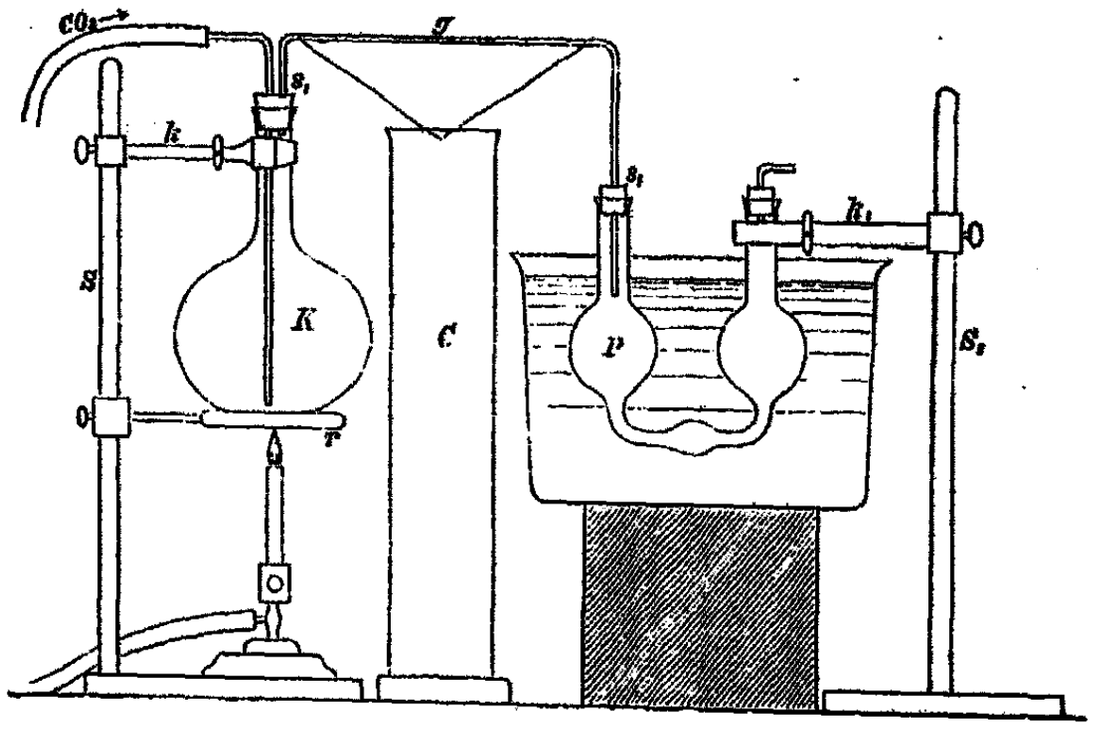
ist es jedoch nöthig, eine Methode zu besitzen, nach welcher man die schweflige Säure im Weine genau bestimmen kann.

Wartha hat nun zunächst ein Verfahren angegeben, um die schweflige Säure im Weine zu entdecken, und hält diese Probe für die beste, um selbst Spuren von schwefliger Säure im Weine mit Sicherheit zu finden. Ich habe diese Probe in verschiedenen Fällen versucht, und gefunden, dass sie nur dann einen Schluss auf die Gegenwart von schwefliger Säure im Weine zu ziehen gestattet, wenn diese in bedeutender Menge vorhanden ist, d. h. wenn mit Silbernitrat ein sehr starker Niederschlag entsteht, der sich in Salpetersäure löst. Geringe Quantitäten schwefliger Säure lassen sich auf diese Weise nicht mit Bestimmtheit nachweisen, weil auch die Destillate von Weinen, die keine Spur dieser Säure enthalten, durch Silbernitrat getrübt werden. Ein in der Versuchsstation aus dem Moste von Rieslingtrauben durch einfache Gährung, ohne irgend welchen Zusatz, im Jahre 1879 erzeugter Wein lieferte, nach dem Verfahren von Wartha behandelt, ein Destillat, welches durch Silbernitrat ziemlich stark getrübt wurde. Die Trübung verschwand sofort auf Zusatz von Salpetersäure. Man darf also aus einer blossen Trübung des Destillates, oder selbst aus einem deutlichen, aber geringen Niederschlage noch nicht den Schluss ziehen, dass der Wein schweflige Säure enthalte.

Um die schweflige Säure im Weine quantitativ zu bestimmen, giebt Wartha folgendes Verfahren an: »Man verfährt am besten so, dass man dieselbe aus einem bestimmten Quantum Wein in eine bekannte Jodlösung hineindestillirt und den Rest jodometrisch bestimmt.« Ich habe eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um die Brauchbarkeit dieser Methode zu erproben, bin jedoch zu dem Resultat gelangt, dass dieselbe zur Bestimmung der schwefligen Säure im Weine nicht brauchbar ist, weil das Jod nicht nur zur Oxydation der schwefligen Säure, sondern zum Theile auch zur Oxydation anderer Bestandtheile des Destillates verwendet wird. Für verschiedene Quantitäten von aus reinem Rieslingweine erhaltenen Destillaten wurden 1.11 bis 3.05 ccm Jodlösung verbraucht. (Letztere hatte die weiter unten angegebene Concentration.)

Nachdem ich mich auf diese Weise überzeugt hatte, dass die Bestimmung der schwefligen Säure im Weine durch Titriren mit Jodlösung nur sehr ungenaue Resultate liefern könne, erkannte ich, dass es nothwendig sei, dieselbe gewichtsanalytisch zu bestimmen, und fand nach verschiedenen Versuchen, dass man die genauesten Resultate nach dem folgenden Verfahren erhält. Das Prinzip der Methode besteht darin, dass die schweflige Säure im Kohlensäurestrome destillirt und in überschüssige Jodlösung geleitet wird, die im Liter 5 g reines sublimirtes Jod und 7.5 g Jodkalium enthält, und dass dann die in der Jodlösung gebildete Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum gefällt und

bestimmt wird. Durch Multiplikation der gefundenen Schwefelsäuremenge mit 0.8, oder indem man direkt das Gewicht des Baryumsulfates mit 0.27468 multiplicirt, erhält man das Gewicht der schwefligen Säure.



Der Apparat, der zur Bestimmung der schwefligen Säure dient, besteht aus einem etwa 400 ccm fassenden Kochkolben K, in dessen Mündung ein Kautschukstöpsel mit doppelter Bohrung befestigt ist. Der Kolben steht auf einem mit Drahtnetz bedeckten Ringe r eines eisernen Statives S und der Hals desselben wird von einer an demselben Stative befestigten Klammer k gehalten. In die eine Oeffnung des Stöpsels wird ein knieförmig gebogenes Glasrohr eingefügt, dessen längerer Theil bis an den Boden des Kolbens reicht, und dessen kürzerer Theil mittelst eines Kautschukschlauches mit einem Kohlensäureentwickelungsapparate verbunden wird. In die zweite Bohrung wird ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr g, dessen mittlerer, ein wenig nach abwärts geneigter, grösster Theil etwa 25 cm lang und dessen beide Schenkel ungleich sind, mit dem kürzeren Schenkel befestigt, der längere wird mittelst eines einfach durchbohrten Kautschukstöpsels in eine Peligot'sche Röhre P eingefügt, welche zwei grosse, je circa 100 ccm fassende Kugeln besitzt und in einer in einem Stative S_1 befindlichen hölzernen Klammer k_1, welche eine seitliche Drehung der Röhre zulässt, gehalten wird.

Hat man in einem Weine die schweflige Säure zu bestimmen, so verfährt man folgendermaassen: Man lässt zuerst durch den ganzen Apparat Kohlensäure strömen, bis die Luft aus demselben verdrängt

ist, und füllt dann in die Peligot'sche Röhre 30—50 ccm Jodlösung, je nach der Menge der vorhandenen schwefligen Säure. Hierauf lüftet man den Stöpsel des Kolbens, ohne das Einströmen der Kohlensäure zu unterbrechen, füllt eine 100 ccm Pipette mit dem zu untersuchenden Weine bis zur Marke, bringt sie, während man mit einer Hand den Stöpsel, so weit als eben nöthig, hebt, bis nahe an den Boden des Kolbens, lässt den Wein hineinfliessen und schliesst dann den Kolben wieder. Nach einiger Zeit wird der Wein vorsichtig erhitzt, während man mit dem Durchleiten der Kohlensäure in mässig starkem Strome fortfährt, bis etwa die Hälfte des Weines überdestillirt ist. (Die Peligot'sche Röhre muss während der ganzen Destillation in ein mit Wasser gefülltes Gefäss eingetaucht sein; auch ist es gut, den horizontalen Theil des Glasrohres g, durch welches die Dämpfe streichen, mit Filtrirpapier zu umwickeln, welches man am besten mit der Spritzflasche öfters befeuchtet. In den Cylinder C tropft das Wasser, welches vom Papiere abfliesst, hinein.) Hierauf lüftet man die beiden Stöpsel s und s_1, entfernt die Glasröhren aus dem Kolben und der Peligot'schen Röhre, giesst aus der letzteren die Jodlösung, die selbstverständlich noch deutlich braun gefärbt sein muss, in ein Becherglas, spült dieselbe mit Wasser aus, versetzt die Lösung mit Salzsäure, erhitzt einige Zeit und fällt endlich die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Die Richtigkeit dieses Verfahrens ergiebt sich aus den folgenden Bestimmungen, bei welchen eine verdünnte, wässrige Lösung der schwefligen Säure verwendet wurde, die ausser dieser nur etwas Schwefelsäure enthielt. Es wurden stets 100 ccm der Lösung genommen. Die für Baryumsulfat angegebenen Zahlen stellen die Mittel von drei sehr nahe übereinstimmenden Versuchen dar.

a) Wässrige Lösung destillirt in 40 ccm Jodlösung:

$$0.13383\ BaSO_4 = 0.04595\ SO_3 = \underline{0.03676\ SO_2.}$$

Bestimmung der SO_3 im Destillationsrückstande:

$$0.03717\ BaSO_4 = 0.01275\ SO_3.$$

b) Wässrige Lösung in 40 ccm Jodlösung gegossen:

$$0.17233\ BaSO_4 = 0.05917\ SO_3$$

In der wässrigen Lösung: $\underline{0.01275\ SO_3}$

Der SO_2 entsprechend: $0.04642\ SO_3 = \underline{0.03713\ SO_2.}$

c) Wässrige Lösung in überschüssiges Chlorwasser gegossen:

$$0.17500\ BaSO_4 = 0.06009\ SO_3$$

In der wässrigen Lösung: $\underline{0.01275\ SO_3}$

Der SO_2 entsprechend: $0.04734\ SO_3 = \underline{0.03787\ SO_2.}$

Bedenkt man, dass beim wiederholten Oeffnen der die wässrige Lösung enthaltenden Flasche die schweflige Säure immer mit neuen Luftmengen in Berührung kommt, wodurch eine allmähliche Oxydation derselben stattfinden muss, so sind die erhaltenen Resultate hinlänglich genau.

Dass man auch durch einfache Destillation der schwefligen Säure in Jodlösung, ohne Anwendung des Kohlensäurestromes, annähernd richtige Resultate erhalten kann, zeigt folgender Versuch, bei welchem eine andere wässrige Lösung der schwefligen Säure verwendet wurde.

a) 100 ccm wässrige Lösung in 50 ccm Jodlösung destillirt:

$$0.2125\ BaSO_4 = 0.07296\ SO_3 = 0.05837\ SO_2.$$

Bestimmung der SO_3 im Destillationsrückstande:

$$0.0952\ BaSO_4 = 0.03269\ SO_3.$$

b) 100 ccm wässrige Lösung in überschüssige Jodlösung gegossen:

$$0.3100\ BaSO_4 = 0.10644\ SO_3$$

In der wässrigen Lösung: $0.03269\ SO_3$

Der SO_2 entsprechend: $0.07375\ SO_3 = 0.05900\ SO_2.$

Es ist jedoch zu bemerken, dass bei dieser einfachen Destillation eine grössere Flüssigkeitsmenge überdestillirt werden muss, und dass die Jodlösung oft plötzlich durch den äusseren Luftdruck in den mit dem Kolben direkt verbundenen Theil der Peligot'schen Röhre hinaufgeschleudert wird, so dass die Bestimmung dadurch unbrauchbar werden kann. Allein selbst wenn die Destillation ruhig verläuft, sind die erhaltenen Resultate gewöhnlich etwas niedriger als die durch Destillation im Kohlensäurestrome erhaltenen, wie die folgenden Bestimmungen in geschwefelten Weinen zeigen. Die drei Weinproben wurden verschieden stark geschwefelt und zwar in folgender Art:

I. In einer trockenen, 1600 ccm fassenden Flasche wurde auf einem an einem Drahte befestigten Schälchen, welches bis auf den Boden derselben gebracht wurde, Schwefel so lange brennen gelassen, bis der Sauerstoff in dem Flaschenraume vollständig verzehrt war; sodann wurde auf die Flasche ein Trichter aufgesetzt und durch diesen reiner, schwefligsäurefreier Wein (alter Cibedino) eingegossen, bis die Flasche ganz voll war, welche hierauf mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschlossen wurde.

II. Eine trockene Flasche von gleicher Grösse wie die erste, wurde ebenso geschwefelt, dann durch denselben Trichter bis zur Hälfte mit reinem Rieslingwein gefüllt, mit dem Stöpsel geschlossen und geschüttelt.

III. Eine gleich grosse, trockene Flasche wurde, so wie No. II, geschwefelt und bis zur Hälfte mit Wein gefüllt, nur wurde anstatt Riesling der mit No. I bezeichnete Cibedinowein verwendet.

Zu jeder Destillation wurden 100 ccm Wein genommen:

I. a) Destillation im CO_2-Strome in 25 ccm Jodlösung:
$0.049\ BaSO_4 = 0.01682\ SO_3 = 0.01346\ SO_2.$

b) Destillation ohne CO_2:
$0.046\ BaSO_4 = 0.01579\ SO_3 = 0.01263\ SO_2.$

II. c) Destillation im CO_2-Strome in 35 ccm Jodlösung:
0.105 $BaSO_4$ = 0.03708 SO_3 = 0.02966 SO_2.
d) Destillation ohne CO_2:
0.1045 $BaSO_4$ = 0.03588 SO_3 = 0.02870 SO_2.

III. e) Destillation im CO_2-Strome in 35 ccm Jodlösung:
0.131 $BaSO_4$ = 0.04498 SO_3 = 0.03598 SO_2.
f) Destillation ohne CO_2:
0.126 $BaSO_4$ = 0.04327 SO_3 = 0.03462 SO_2.

Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, wie viel schweflige Säure ein frisch geschwefelter Wein beiläufig enthalten kann. Wird ein trockenes Fass geschwefelt und dann mit Wein vollgefüllt, so kann dieser im Liter 0.13 g SO_2 enthalten; wird ein geschwefeltes, trockenes Fass zur Hälfte mit Wein gefüllt, dann verspundet und geschüttelt, so steigt der Gehalt an schwefliger Säure auf 0.3 bis 0.36 g im Liter. Durch wiederholtes Schwefeln eines Weines kann der Gehalt an dieser Säure 0.5 g und darüber im Liter betragen.

Im Anschlusse daran sei noch die Analyse eines Mostes erwähnt, welche zeigt, wie gering die Menge der schwefligen Säure ist, welche die Gährung lange Zeit verhindern kann. Der Most, der bereits zwei Monate im Keller lagerte, war vollkommen klar, zeigte keine Spur von Gährung, und liess weder im Geruche noch im Geschmacke einen Gehalt an schwefliger Säure erkennen. Die Zusammensetzung desselben war folgende:

Specifisches Gewicht	1.0755	
Zucker	15.32	pCt.
Freie Säure (als Weinsäure berechnet)	0.93	»
Weinstein	0.438	»
Asche	0.2473	»
Schwefelsäure	0.0274	»
Schweflige Säure	0.01212	»

Die Destillation im Kohlensäurestrome ist nicht nur ein sicheres, sondern auch das genaueste Verfahren, die schweflige Säure im Weine zu bestimmen.

Dass diese Methode auch die sicherste ist, wenn es sich um den blossen qualitativen Nachweis der schwefligen Säure im Weine handelt, und dass dieselbe gestattet, selbst die geringsten Spuren schwefliger Säure im Weingeist unzweifelhaft zu entdecken, ist wohl selbstverständlich. Man braucht dann eben nur zu prüfen, ob in der Jodlösung, nach dem Auffangen der überdestillirten Dämpfe, durch Chorbaryum ein in Salzsäure unlöslicher Niederschlag entsteht.

Aus dem Laboratorium der k. k. chemisch-physiologischen
Versuchs-Station zu Klosterneuburg bei Wien.

31. Max Rosenfeld: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 20. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Anwendung von Glasröhren zur Zersetzung des Wasserdampfes durch glühendes Eisen.

Die Zersetzung des Wasserdampfes durch glühendes Eisen kann nach Franz Stobbe[1]) in Glasröhren ausgeführt werden, wenn der Wasserdampf in der Röhre durch Glühen einer wasserhaltigen Substanz, am besten krystallisirten Gypses, entwickelt wird.

Der Versuch verliert jedoch in dieser Form an Klarheit und die Ausführung desselben ist nicht viel weniger umständlich, als wenn die Zersetzung in der üblichen Weise im Flintenlaufe oder im Porzellanrohre[2]) bewerkstelligt wird.

Eine höchst einfache Methode, nach welcher es gelingt, direkt durch Erhitzen des Wassers erhaltenen Dampf in einer mit Eisen beschickten Glasröhre, die nur durch eine einzige Flamme erhitzt zu werden braucht, zu zersetzen, ist folgende:

In ein Stück Verbrennungsrohr von 12—13 cm Länge und 14 mm Durchmesser werden 3—4 g feines Eisenpulver (*ferrum alkoholisatum*) gebracht. Das eine Ende der Röhre ist mit Pfropfen und Gasentwickelungsröhre versehen, und das andere Ende steht mit einem 100 ccm fassenden Kölbchen in Verbindung, in welchem 10—15 ccm heisses Wasser enthalten sind. Das Röhrchen, welches den Kolben mit der Verbrennungsröhre verbindet, ist ein wenig stumpfwinklig gebogen, so dass letztere gegen das andere Ende zu aufsteigt.

Erhitzt man nun zuerst die Röhre mit Hülfe einer Berzeliuslampe oder durch eine Leuchtgasflamme und leitet sodann durch vorsichtiges Erwärmen des Kölbchens Wasserdampf hindurch, so findet eine gleichmässige und reichliche Entwickelung von Wasserstoff statt. Die Gasentwickelungsröhre wird erst dann unter Wasser gebracht, nachdem das Wasser im Kölbchen zu sieden beginnt.

Das Eisenpulver verwandelt sich durch die Oxydation in eine zusammenhängende Masse vom Aussehen feinkörnigen Magneteisensteines.

Selbstverständlich wird sich bei Anwendung feinvertheilten Eisens auch die Zersetzung von Krystallwasser einfacher gestalten, indem dabei das umständliche Erhitzen der Röhre durch einen Verbrennungsofen umgangen wird. Den Wasserdampf entwickelt man am bequemsten durch Erhitzen krystallirten Kupfervitriols.

---

[1]) Sitzungsber. d. K. böhm. Ges. d. Wiss., Dec. 1878. — Ch. Centralbl. 36, 1879.

[2]) Heumann, Anl. z. Exp.

Zersetzung des Wasserdampfes durch Magnesium.

Mit der oben beschriebenen Vorrichtung kann auch dieser Versuch ausgeführt werden. Dabei wird folgendermaassen verfahren: Ein etwa 60 cm langes Magnesiumband wird zu einem Bündel von 1 cm Länge zusammengelegt und in die Röhre geschoben. Letztere wird nun einerseits mit der Gasentwickelungsröhre, andererseits mit dem Kölbchen, in welchem sich 10—15 ccm heisses Wasser befinden, in Verbindung gesetzt und so lange erhitzt, bis ein geringer Theil des Magnesiums zu schmelzen und zu verbrennen beginnt. In demselben Augenblicke muss sofort durch rasches Erhitzen des Kölbchens Wasserdampf durch die Röhre geleitet werden; das Magnesium verbrennt sogleich mit intensivem Lichte unter reichlicher Entwickelung von Wasserstoff. Während des Erhitzens des Wassers wird die Gasentwickelungsröhre zum Zwecke des Auffangens des Wasserstoffes unter Wasser gebracht. Die Verbrennungsröhre bekommt beim Erkalten an der Stelle, wo das Magnesium verbrannte, Sprünge.

Der Versuch ist in dieser Form ungleich rascher auszuführen, als nach der Methode von Henry Leffmann[1]). Nach diesem Autor leitet man, bevor das Magnesium erhitzt wird, aus einer mit Wasser gefüllten Retorte so lange Wasserdampf durch die das Metall enthaltende Röhre, bis die letztere so erhitzt wird, dass keine Condensation innerhalb derselben mehr stattfindet. Abgesehen davon, dass diese Manipulation eine sehr geraume Zeit in Anspruch nimmt, überzieht sich dabei das Magnesium mit einer Oxydschicht, welche die fernere Einwirkung des Wasserdampfes auf das Metall erschwert. Die Röhre muss somit nachher sehr stark und lange andauernd erhitzt werden, ehe es gelingt, das Magnesium zur Entzündung zu bringen.

Zur Verbrennung von Ammoniak in Sauerstoff.

Die Erfahrungen, die ich bei wiederholter Darstellung der Ammoniakflamme nach der in diesen Berichten (XIV, 2103) angegebenen Methode gemacht habe, veranlassen mich, nachträglich auf einige Umstände aufmerksam zu machen, welche bei der Ausführung des Versuches noch zu berücksichtigen sind: Die Trockenröhre soll möglichst gross gewählt werden, weil das Gasgemisch sich nur dann leicht entzünden lässt, wenn es gänzlich trocken ist. Sollte im Verlaufe des Versuches die Flamme verlöschen und sich nachher nur schwierig entzünden lassen, so thut man am besten, die Röhre von Neuem mit Natronkalk zu füllen, wobei es sich empfiehlt, den letzteren mit einem feinmaschigen Drahtnetze zu bedecken.

Die Ammoniakflamme besteht aus einem hellen Lichtkegel und einer wenig leuchtenden, fast farblosen Hülle. Bei überschüssigem

---

[1]) Chem. N. 42, 118. — Chem. Centralbl. 42, 1880.

Ammoniak ist der Lichtkegel gross und abgerundet. Durch grössere Zufuhr von Sauerstoff oder wenn nach einiger Zeit die Ammoniakflüssigkeit sich abgekühlt hat, verkleinert sich der Lichtkegel, indem er sich zuspitzt und heller wird. Erst in dieser Form eignet sich die Flamme zum Schmelzen von Platin und zum Glühendmachen von Kalk. Die zu erhitzenden Körper müssen in den nur wenig über die Ausströmungsöffnung hinausragenden Lichtkegel gehalten werden. Wird letztere sehr klein und beginnt zu verschwinden, so deutet das auf einen Mangel an Ammoniak und es muss sodann die Flüssigkeit langsam erhitzt werden. Die Flamme wird durch eine darüber gehaltene weite Glasröhre zum Tönen gebracht.

Teschen, Laborat. der k. k. Staatsrealschule, im Februar 1882.

---

32. N. Menschutkin: Ueber die Aetherificirung der Oxysäuren.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Nach der vollendeten Untersuchung der Aetherificirung der Alkohole und Säuren schien es geboten zu der der Oxysäuren überzugehen, um zu erforschen, ob man bei diesen Säuren, die als Alkohole und zugleich als Säuren fungiren, dieselben Regelmässigkeiten in der Aetherificirung vorfindet, welche man bei den Alkoholen und Säuren kennen gelernt hat. Dieses ist in der That der Fall und hiermit ist ein weiterer Schritt gethan in der Erkenntniss der Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Eigenschaften der chemischen Verbindungen.

Säuren der Glycolsäurereihe. Von diesen wurden die folgenden untersucht: die primär-primäre Glycolsäure, $CH_2(HO)(CO_2H)$, die *secundär-secundäre Milchsäure*, $CH_3 . CH(HO)(CO_2H)$, und die tertiär-tertiäre Dimethoxalsäure. $(CH_3)_2 C(HO)(CO_2H)$. Mit jeder dieser Säuren wurden folgende Versuche ausgeführt: 1) zum Studium der sauren Eigenschaften wurden diese Säuren mit Isobutylalkohol ätherificirt; 2) die Aetherifikation mit der Essigsäure wurde zum Studium der alkoholischen Eigenschaften angewandt; 3) endlich wurden die Oxysäuren für sich erhitzt, um die innere oder lactidartige Aetherifikation kennen zu lernen. Diese letztere Art der Aetherificirung wollen wir zunächst betrachten.

1. Innere oder lactidartige Aetherificirung. Die Oxysäuren wurden bei 155° so lange erhalten, bis das Gleichgewicht sich einstellte. Bei diesen, so wie bei den folgenden Versuchen, wurden statt der Glycol- und Milchsäure molekulare Mischungen von Glycolid

und Lactid mit Wasser verwendet. Die Methode ist dieselbe, wie bei meinen früheren Aetherificirungsversuchen, die ich als bekannt voraussetzen kann. Nur bei der Dimethoxalsäure konnte die Anfangsgeschwindigkeit dieser Aetherificirungsart bestimmt werden.

	Geschwindigkeit	Grenze
Glycolsäure	—	32.40
Milchsäure	—	32.16
Dimethoxalsäure	2.61	10.83

Diese Zahlen stellen die Quantität der neutralisirten Säuren dar. Die Isomerie der Oxysäuren spricht sich bei diesen Versuchen recht klar aus: die tertiäre Dimethoxalsäure, bei sehr kleiner Anfangsgeschwindigkeit, hat auch die kleinste Grenze, gegenüber der primären Glycolsäure und secundären Milchsäure. Es kann somit die Bestimmung der Grenze der lactidartigen Aetherificirung zur Unterscheidung tertiärer Oxysäuren recht wohl dienen.

Ausser den lactidartigen Aethern, können die Oxysäuren dieser Reihe Lactone bilden, was wiederum den Einfluss der Isomerie auf die Bildung der chemischen Verbindungen bezugt. Lactone werden nur von solchen Oxysäuren gebildet, welche die alkoholische Hydroxylgruppe in primärer Stellung enthalten. Ich hatte keine Gelegenheit die Lactonbildung zu studiren, da aber die Lactone durch Wasser kaum angegriffen werden, so muss ihre Bildung aus den Oxysäuren eine hohe Grenze geben, was mit den Versuchen, die oben mitgetheilt sind, gut übereinstimmt. Hr. A. Saytzeff hat auch auf diese Weise aus γ-Oxybuttersäure das entsprechenden Lacton erhalten (J. d. russisch.-chemischen Gesellschaft, Bd. XIII, S. 483).

2. Aetherificirung mit Isobutylalkohol. Es wurden folgende Resultate erhalten:

	Geschwindigkeit	Grenze
Glycolsäure	—	67.67
Milchsäure	—	68.01
Dimethoxalsäure	40.56	64.61

Auch diese Zahlen entsprechen der Quantität der neutralisirten Säure; die letztere aber kann nicht nur von der Bildung der Isobutyläther herrühren, sondern auch von der inneren Aetherificirung, die die nicht ausgeschlossen werden kann und auch nicht bestimmbar ist. Die innere Aetherificirung macht somit die Aetherificirung mit Isobutylalkohol complicirter, sie ist die Ursache, dass die Dimethoxalsäure, bei kleinerer Grenze der inneren Aetherificirung, auch kleineren Werth für die Aetherificirung mit Isobuthylalkohol im Vergleich mit der Glycol- und Milchsäure zeigt. Im Allgemeinen sind die Grenzen nahe denen der einbasischen Grenzsäuren (die Grenze des isobutylessigsauren Systems ist 67.38, die des isobutylpropionsauren 68.70).

3. Aetherificirung mit Essigsäure. Diese Versuche zeugen am Besten für die alkoholische Funktion der Alkoholsäuren und gaben folgende Resultate:

	Geschwindigkeit	Grenze
Glycolsäure	—	49.22
Milchsäure	—	56.48
Dimethoxalsäure	2.49	12.06

Diese Zahlen bedürfen zunächst einer Erklärung. Bei der Einwirkung der Essigsäure ist auch die innere Aetherifikation nicht auszuschliessen und die angeführten Zahlen zeigen nicht nur die zur Bildung der Acetyloxysäuren, z. B. der Acetylmilchsäure, $CH_3.CH(C_2H_3O_2)(CO_2H)$ neutralisirte Essigsäure, sondern auch die zur Bildung der inneren Aether neutralisirten Oxysäuren. Die Grösse jeder dieser Reaktionen ist nicht zu bestimmen und ich habe die Versuche so berechnet, dass die Gesammtmenge der neutralisirten Säure als Essigsäure angenommen wurde. Was die Zahlen anbetrifft, so legen sie wieder die tertiäre Natur der Dimethoxalsäure recht klar dar, so wie durch die kleine Anfangsgeschwindigkeit als Grenze.

Wie man sieht, die Isomerieverhältnisse der Oxysäuren zeigen sich in allgemeinen Zügen wie es bei den Alkoholen und Säuren der Fall war, da aber die innere Aetherificirung alle Arten der Aetherificirung der Oxysäuren begleitet, so werden dadurch die feineren Unterschiede in der Aetherificirung verwischt, was mich von der detaillirteren Untersuchung dieser Säuren abgehalten hat. Auch die Säuren grösserer Atomigkeit oder Basicität (Glycerinsäure, Weinsäure, Citronensäure), da sie die Temperatur 155° nicht ohne Zersetzung ertragen, konnten nicht untersucht werden. Nur mit der Chinasäure sind die Versuche gut ausgefallen und sie zeigen, dass diese Säure eine Alkoholsäure und keine Phenolsäure ist.

Chinasäure. Folgendes sind die Aetherificirungsdaten dieser Säure:

	Geschwindigkeit	Grenze
Innere Aetherificirung	—	58.20
Aetherificirung mit Isobutylalkohol . .	72.23	75.74
» » Essigsäure (2 Mol.) .	15.52	61.14

Alle diese Zahlen sind scharf von denen der Phenolsäuren verschieden. Die innere Aetherificirung ist hier sehr bedeutend, wohingegen sie bei den tertiären Phenolsäuren (siehe unten) nicht vorhanden ist. Die hohe Geschwindigkeit der Aetherificirung mit Isobutylalkohol lässt auf die primäre oder secundäre Stellung der Carboxylgruppe schliessen. Desgleichen zeigt die Aetherificirung mit der Essigsäure, dass in der Chinasäure unmöglich Phenylhydroxylgruppen, sondern primäre und secundäre Alkoholhydroxylgruppen vorhanden sein müssen.

Phenolsäuren. Oxybenzoësäuren. Von den Phenolsäuren habe ich nur tertiäre untersucht, nämlich die Oxybenzoësäuren. Nur die Metaoxybenzoësäure erwies sich als für alle Versuche verwendbar. An der Salicylsäure und ihren Derivaten konnte nur die Anfangsgeschwindigkeit bestimmt werden, da bei längerem Erhitzen auf 155° Zersetzung eintritt. Paraoxybenzoësäure wurde nicht den Aetherificirungsversuchen unterworfen, da sie nicht alkalimetrisch bestimmt werden kann; wie bei manchen tertiären Säuren, tritt auch hier die alkalische Reaktion früher ein, als die ganze Menge der Säure in das Barytsalz übergeführt wird.

1. **Innere Aetherifikation.** Folgende Versuche beweisen, dass diese Aetherifikation bei den tertiären Phenolsäuren vollkommen unterbleibt. Es konnten diese Versuche nur mit der Metaoxybenzoësäure ausgeführt werden.

Stunden	Angewandt	Zurückerhalten
144	0.228	0.2293
192	0.2355	0.2362
240	0.295	0.2958

Es erfolgt keine Spur der Neutralisation.

2. **Aetherifikation mit Isobutylalkohol.** Folgendes sind die Ergebnisse diesbezüglicher Versuche.

	Geschwindigkeit	Grenze
Salicylsäure	3.39	—
Methylsalicylsäure . . .	3.67	—
Metaoxybenzoësäure . .	4.54	70.86
Anissäure	5.31	70.90

Als tertiäre Säuren zeigen alle angeführten Säuren äusserst kleine Geschwindigkeiten. Die Grenzen sind auch denen der einbasischen, aromatischen Säuren nahe (z. B. ist die Grenze des isobutylbenzoësauren Systems = 72.57).

3. **Aetherificirung mit Essigsäure** konnte nur mit der Metaoxybenzoësäure ausgeführt werden.

	Grenze
Metaoxybenzoësäure	7.04

Die Kleinheit dieser Grenze ist für die Phenolhydroxylgruppe äusserst charakteristisch.

Die oben angeführten Versuche, die Aetherificirung der Oxysäure betreffend, zeigen, dass dieselbe unter den nämlichen Erscheinungen, wie bei den entsprechenden Alkoholen, Phenolen und Säuren verläuft, hinsichtlich des Einflusses der Stellung der alkoholischen Hydroxylgruppe oder der Carboxylgruppe.

St. Petersburg. Ende Januar 1881.

33. Oskar Widmann: Ueber eine Synthese von Thymol aus Cuminol.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Früher habe ich über eine Methode berichtet[1]), Metatoluidin aus dem Benzaldehyd darzustellen. Der Benzaldehyd wurde nitrirt, die Nitroverbindung mit Phosphorpentachlorid in Metanitrobenzalchlorid übergeführt, welches bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure, anfangs bei niedriger Temperatur, dann beim Kochen Metatoluidin lieferte.

Die erwähnte Reaktion giebt eine Methode an, die Aldehydgruppen in Methylgruppen überzuführen. Es wäre deshalb von Interesse zu erfahren, ob sie auf aromatische Aldehyde überhaupt, welche die Aldehydgruppe an ein Kohlenatom in dem Benzolkerne gebunden enthalten, angewandt werden kann. Bisher habe ich schon die Anwendbarkeit der Methode beim Cuminol geprüft und will sie auch beim Anisaldehyd versuchen. Die Cuminoluntersuchung bot übrigens im Voraus ein besonderes Interesse dar, da man das Cymidin mit der Diazoreaktion in ein Oxycymol überführen könnte. Wenn dieses dann identisch wäre mit einem von den schon bekannten Oxycymolen — Thymol oder Carvacrol — so würde die Reaktion etwas Licht auf die noch dunkle und an Widersprüchen reiche Frage von der Natur der Propylgruppe in den Cumol- und Cymolreihen werfen.

Die Reaktion verläuft in der That auch ganz normal: aus dem Cuminol habe ich auf diesem Wege das Thymol erhalten nach folgendem Schema:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\C_3H_7\end{cases} + HONO_2 = C_6H_3\begin{cases}CHO\\NO_2\\C_3H_7\end{cases} + H_2O$$

$$C_9H_{10}\begin{cases}CHO\\NO_2\end{cases} + PCl_5 = C_9H_{10}\begin{cases}CHCl_2\\NO_2\end{cases} + POCl_3$$

$$C_9H_{10}\begin{cases}CHCl_2\\NO_2\end{cases} + 5H_2 = C_9H_{10}\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases} + 2H_2O + 2HCl$$

$$C_{10}H_{13}.NH_2 + HONO = C_{10}H_{13}OH + N_2 + H_2O.$$

Das Cuminol wurde in völlig reinem Zustande durch Ueberführen in die Natriumbisulfitverbindung erhalten. Durch Auspressen und Waschen mit Alkohol gereinigt, gab diese nach Zersetzung mit Sodalösung das Cuminol als ein bei 236° C. (760 mm) siedendes Oel.[2])

Das so von Thymol völlig befreite Cuminol wird jetzt tropfenweise in eine Mischung von 7 Theilen rauchender Salpetersäure und

---

[1]) Diese Berichte XIII, S. 676,

[2]) R. Meyer (diese Berichte X, 149) giebt in Uebereinstimmung hiermit den Siedepunkt 236.5° (corr.) an, wogegen Lippmann und Strecker (l. c. XII, 76) den Siedepunkt des reinen Cuminols zu 222° C. (corr.) festgestellt haben wollen. Die Angabe der letzteren ist jedoch unzweifelhaft unrichtig.

14 Theilen concentrirter Schwefelsäure unter so starkem Abkühlen eingeführt, dass die Temperatur der Mischung nie 15° C. überschreitet. Nachdem alles Cuminol zugesetzt worden ist, wird die Lösung in viel kaltes Wasser, am besten mit Eis oder Schnee gemischt, eingegossen, wo dann ein Oel ausfällt, welches binnen wenigen Minuten zu einem harten, spröden Körper erstarrt. Nach Erwärmen mit Sodalauge und Waschen mit Wasser wird der Körper aus Alkohol krystallisirt und ist schon nach einer Krystallisation reines, bei 54° C. schmelzendes Nitrocuminol.

Lippmann und Strecker, die schon früher auf gleiche Weise das Nitrocuminol dargestellt haben, erhielten bei dem Mischen der Nitrirungsflüssigkeit mit Wasser einen mit Oel durchtränkten Krystallbrei, welchen sie durch Waschen mit Alkohol, Ueberführen in die Natriumbisulfitverbindung und Waschen derselben mit Aether und nachherige Zersetzung mit Sodalauge reinigten. Verfährt man indessen genau so wie oben angegeben, d. h. so, dass die Temperatur nie 15° C. überschreitet, so hat man nicht nöthig, mit Natriumbisulfit zu reinigen. Kaum eine Spur Oel verunreinigt das Aldehyd und die Ausbeute ist beinahe theoretisch. Mein Präparat zeigte nach einer Umkrystallisation eine vollständige Uebereinstimmung mit den von Lippmann und Strecker angegebenen Eigenschaften des Nitrocuminols.

Für die Darstellung des Nitrocymylenchlorids, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\CHCl_2,\\C_3H_7\end{cases}$ werden 7 g Nitrocuminol allmählich in 8 g Phosphorpentachlorid unter Schütteln und Vermeiden zu starker Erhitzung eingeführt. Der Kolbeninhalt wird dann in ziemlich viel kaltes Wasser eingegossen. Dabei wird ein weisses Oel abgeschieden. Dieses kann auch nicht bei starker Winterkälte (—10—20° C.) in feste Form gebracht werden. Es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich und schwerer als Wasser. Da es nicht zu erwarten war, dass es ohne Zersetzung destillirt werden konnte, wurde es keinem anderen Reinigungsprocesse unterworfen, sondern aus Wasser direkt mit Aether aufgenommen, die Aetherlösung verdampft und der Rückstand in Alkohol gelöst.

Die Alkohollösung wird nun mit starker Salzsäure versetzt und mit Schnee abgekühlt. Zur Reduktion wird Zink in kleinen Portionen und unter Schütteln so behutsam zugesetzt, dass die Temperatur der Lösung nie + 12° C. überschreitet. Diese Operation wird nicht eher unterbrochen, als eine herausgenommene Probe nicht weiter beim Zusatz von Wasser gefällt wird. Weil diese Reaktion sehr langsam geht, bewerkstelligt man sie am besten mit kleinen Portionen (jede für sich). Es ist äusserst wichtig, dass die Temperatur unter 12—15° gehalten wird, sonst wird die Lösung mehr und mehr von Zersetzungsprodukten gelb gefärbt. Wird die Lösung erwärmt, ehe alle Nitroverbindung re-

ducirt worden ist, d. h. ehe man noch den Punkt erreicht hat, wo die Lösung nicht mehr fällbar durch Wasser ist, wird sie sehr schnell gelbroth gefärbt und bei dem Verdünnen mit Wasser fällt alles als ein gelbrothes bis schwarzes Harz [1]) aus und kann nicht weiter auf Cymidin verarbeitet werden.

Nachdem die Nitroverbindung also zur Amidoverbindung völlig reducirt worden ist, wird die Lösung nach Zusatz von Zinkstaub und Salzsäure erwärmt und eine heftige Wasserstoffentwickelung während einiger Stunden unterhalten. Wenn aller Alkohol verdampft ist, wird mit Sodalösung neutralisirt und mit Natriumacetat übersättigt, wodurch das Cymidin als ein farbloses Oel ausfällt. Zuweilen besonders, wenn die Lösung während des ersten Stadiums der Reduktion etwas gelb gefärbt worden ist, wird etwas von einer harzartigen Substanz abgeschieden, nachdem der Alkohol fortgejagt ist. Diese kann einfach durch Filtriren, ehe das Cymidin mit Natriumacetat ausgefällt wird, weggeschafft werden. Bei der Destillation im Wasserdampfstrom geht das Cymidin leicht über und wird so in reinem Zustande, jedoch mit Wasser vermischt, erhalten.

Das Cymidin, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\\C_3H_7\end{cases}$, ist ein farbloses Oel von einem ekelhaften, an Thymol etwas erinnernden Geruche. Es ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, leichter als Wasser und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es zeigt keine Reaktion auf Lackmus, raucht aber stark mit Chlorwasserstoff. Die Base wird aus einer neutralen Lösung von Natriumacetat gefällt und und giebt demnach keine Salze mit so schwachen Säuren, wie die Essigsäure; sie kann längere Zeit in Berührung mit der Luft aufbewahrt werden, ohne zu verharzen. Sie giebt weder mit Natriumhypochloridlösung, noch mit Kaliumchromat und Schwefelsäure, noch mit Chlorkalklösung eine Reaktion (Rosensthiel's Reaktion auf die Toluidine).

[1]) Völlig analog ist das Verhalten, wenn das Nitrobenzalchlorid zu Metatoluidin reducirt wird (diese Berichte XIII, 676). Bei der Anwendung von dieser Methode für die Bereitung des Metatoluidins erhielten Vienne und Steiner (Bull. d. l. Soc. chim. Paris T. XXXV, p. 428) stets ein noch chlorhaltiges, gelbes Harz, unlöslich in Wasser. Dieses hängt sicher davon ab, dass sie nicht genau genug das Erwärmen in dem ersten Stadium der Reduktion vermieden. Selbst habe ich zuweilen aus diesem Grunde dasselbe Resultat erhalten. Bei der Bereitung des Metatoluidins kann man jedoch leicht entscheiden, wann sowohl das erste als das letzte Stadium der Reduktion vollendet ist. Bei niedriger Temperatur reducirt man, bis die Alkohollösung nicht weiter bei dem Zusatz von Wasser gefällt wird, nachher beim Kochen, bis die Lösung nach der Neutralisation nicht weiter von Natriumacetat gefällt wird. Der letztere Index fehlt bei der Cymidinbereitung.

Ein Fichtenspan, mit dem Cymidin befeuchtet, wird gelb gefärbt, wenn er Chlorwasserstoffdämpfen ausgesetzt wird. Auf dieselbe Weise wird er von einer Lösung von Cymidinsulfat gelb gefärbt.

Cymidinhydrochlorat, $C_{10}H_{13}NH_2 . HCl$. Wenn das Cymidin mit Chlorwasserstoffsäure gemischt und die Lösung zu starker Concentration verdampft wird, scheidet sich das Salz als ein Oel ab, das bei längerem Stehen zu einer weissen Masse von feinen, seideglänzenden Nadeln erstarrt.

	Gefunden	Berechnet
Cl	18.88	19.13 pCt.

Cymidinsulfat, $[C_{10}H_{13}NH_2]_2H_2O_2SO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt aus einer warmen, concentrirten Lösung in kleinen, weissen Nadeln, in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet
SO_3	17.60	18.14 pCt.
H_2O	10.40	10.20 »

Platinchloridcymidinhydrochlorat, $[C_{10}H_{13}NH_2HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt in bleichgelben, glänzenden Nadeln beim Mischen einer Platinchloridlösung mit einer Lösung des Hydrochlorats aus. Das Salz ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter löslich. Wird die Alkohollösung erwärmt, so wird sie wegen Reduktion grüngelb gefärbt.

	Gefunden	Berechnet
C_{20}	33.65	33.94 pCt.
H_{32}	5.55	4.53 »
N_2	4.07	3.96 »
Pt	27.44	27.44 »

Wenn das Cymidin mit Essigsäureanhydrid gekocht wird, entsteht ein Körper, der aus Alkohol in weissen, weichen Nadeln krystallisirt. Nach einigen Umkrystallisationen schmilzt das so erhaltene Acetcymidin bei 112° C. Zufolge Mangels an Material konnte indessen die Verbindung nicht weiter umkrystallisirt werden und ist es deshalb möglich, dass der Schmelzpunkt noch etwas höher liegt.

Die einzige Untersuchung von Cymidin, welche bisher meines Wissens publicirt worden ist, ist die von Barlow[1]) im Jahre 1856. Er bereitete das Cymidin aus Nitrocymol, durch Nitriren des Cymols erhalten.

Ob dieses Cymidin mit dem von mir hier beschriebenen identisch ist oder nicht, ist gegenwärtig nicht zu entscheiden; die Eigenschaften stimmen jedoch hauptsächlich überein.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 98, 245.

Ueber die Ueberführung des Cymidins in Thymol.

Krystallisirtes Cymidinsulfat von oben angegebener Zusammensetzung, genau abgewogen, wird in viel Wasser gelöst, die Lösung stark mit Eis abgekühlt und mit etwas weniger als einem Molekül Kaliumnitrit versetzt. Die Lösung wird nun unter Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure in kleinen Portionen sauer gemacht, so dass keine heftige Entwickelung von Salpetrigersäure stattfindet. Nachher wird zum Kochen erwärmt und die Lösung der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das Destillat, welches stark nach Thymol riecht, wird mit Natronlauge gemischt, bis alles Thymol in Lösung gegangen ist und die Natronlösung mit Thierkohle wohl umgeschüttelt und filtrirt. Beim Zusatz von Salzsäure wird das Thymol als ein in der Flüssigkeit fein vertheiltes Oel ausgefällt. Wird nun eine Spur von krystallisirtem Thymol eingetragen, erstarren bald die Oeltropfen zu schönen, wohl ausgebildeten, rhombischen Prismen, die alle Eigenschaften des natürlichen Thymols zeigen und bei 44° C. schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	79.76	80.00 pCt.
H	9.18	9.33 »

Das Nitrosothymol erhält man stets, wenn man einen sogar sehr kleinen Ueberschuss an salpetriger Säure auf das Cymidin einwirken lässt. Beim Erwärmen scheidet sich dann ein fester, gelber, harzartiger Körper ab, der durch Destillation mit Wasserdämpfen von einem gelben, nach Thymol stark riechenden Oele befreit wird. In dem Kolben bleibt die Nitrosoverbindung in dem kochenden Wasser gelöst zurück und krystallisirt bei beginnender Abkühlung als eine voluminöse, gallertähnliche, aus feinen, gelbweissen Nadeln bestehende Masse aus. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, ist sie rein und schmilzt bei 160—162° C. In kaltem Wasser ist sie fast ganz unlöslich, in kochendem löst sie sich schwer. In kaustischen Alkalien und sogar in Alkalicarbonaten, besonders beim Erwärmen, löst sie sich sehr leicht; beim Zusatz von Salzsäure wird sie in weissen Flocken ausgefällt, die beim Uebersättigen mit Sodalösung sich äusserst leicht lösen.

	Gefunden	Berechnet
C	67.17	67.04 pCt.
H	7.56	7.27 »

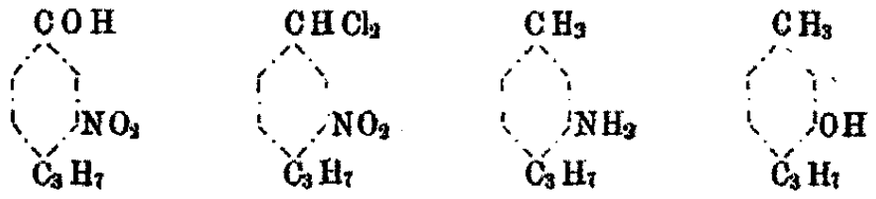
Um das auf diese Weise erhaltene Nitrosothymol mit dem des natürlichen Thymols zu identificiren, wurde natürliches Thymol auf dieselbe Weise mit salpetriger Säure behandelt und der dabei gebildete Körper, wie eben beschrieben, gereinigt. Die daraus erhaltene reine Nitrosoverbindung zeigte in der That alle die Eigenschaften und

Reaktionen, die oben für Nitrosothymol aus Cuminol angegeben worden sind und schmilzt auch bei 160—162° C. [1]).

	Gefunden
C	66.98 pCt.
H	7.93 »

Das Thymol ist nicht vorher auf synthetischem Wege dargestellt worden: Neuerdings haben Paternò und Canzoneri [2]) Versuche gemacht, das Thymol aus der Bromcymolsulfonsäure und aus dem Cymidin darzustellen, jedoch ohne Erfolg.

Wenn ein aromatischer Aldehyd, die Aldehydgruppe in dem Benzolkerne enthaltend, nitrirt wird, tritt die Nitrogruppe in die Metastellung gegenüber der Aldehydgruppe ein. In dem Nitrocuminol nimmt somit auch die Nitrogruppe diese Stellung ein, wie auch die davon hergeleitete Amido- und Hydroxylgruppe in dem Cymidin und Thymol. Die Constitution der eben beschriebenen Verbindungen kann darum durch folgende Formeln veranschaulicht werden:



Die Darstellung des Thymols aus dem Nitrocuminol giebt somit einen Grund für die Annahme der Metastellung der Hydroxylgruppe bezüglich der Methylgruppe in dem Thymol. Ein Beweis dafür ist schon früher von Tiemann und Schotten [3]) gegeben, als sie durch die Behandlung des Thymols mit Phosphorpentachlorid das Metakresol erhielten.

In Hinsicht auf die Natur der Propylgruppe in diesen Verbindungen darf man wohl der Ansicht sein, dass diese Bildung von Thymol aus Cuminol — die durch stets glatte Reaktionen bei Temperaturgraden, die nie 100° C. überschreiten — beweist, dass die Propylgruppe dieselbe in Cuminol und Thymol ist. Eine Stütze dafür hat man auch in dem Verhältnisse, dass die Nitrocuminsäure nach

[1]) Das Nitrosothymol schmilzt nach R. Schiff u. A. bei 155—156° C. Liebermann hat jedoch, wie ich, den Schmelzpunkt 162° beobachtet und erklärt das Verhalten so: »Der Schmelzpunkt des reinen Nitrosothymols liegt bei der von R. Schiff angegebenen Temperatur (155—156°) nur dann, wenn man die Schmelzpunktbestimmung sehr langsam ausführt, höher (bei 162 bis 166°), aber nicht ganz scharf bei schnellerem Erhitzen auf die Schmelztemperatur. Dies Verhalten erklärt sich daraus, dass die Substanz schon unterhalb ihres Schmelzpunktes allmählich etwas zersetzt wird.«

[2]) Diese Berichte XIV, 1288.

[3]) Diese Berichte XII, 770.

Lippmann und Lange [1]) eine Oxycuminsäure giebt, die identisch mit der Thymooxycuminsäure ist, die Barth [2]) durch die Oxydation des Thymols mit Kali erhielt. Die Frage aber, ob die Propylgruppe normal oder Isopropyl sei, kann dagegen noch nicht als endgültig entschieden angesehen werden, da es ebenso bindende Gründe für die Annahme von normalem Propyl in der Cymolreihe als von Isopropyl in Cuminol und Cuminsäure giebt. Ich gedenke in einer folgenden Mittheilung auf diese Frage zurückzukommen.

Upsala, Universitätslaboratorium.

34. F. König: Darstellung der Bernsteinsäure aus Weinsäure durch Gährung.

(Eingegangen am 26. Januar.)

In einer früheren Mittheilung dieser Berichte (XIV, 211) zeigte ich, dass das Hauptprodukt der Ammoniumtartratgährung unter dem Einfluss von Fäulnissbacterien Bernsteinsäure ist; dass dieselbe aber je nach den Gährungsbedingungen in sehr wechselnder Menge auftritt und stets von bedeutenden Mengen Essigsäure, meist auch von Ameisensäure begleitet ist, dass dagegen höhere Fettsäuren sich nicht bilden. Ich behielt mir das Studium der bei dieser Gährung etwa auftretenden flüchtigen Produkte vor, sowie auch zu ermitteln, ob unter gewissen Bedingungen die Ausbeute reichlich genug sei, um diese Gährungsart zur Darstellung der Bernsteinsäure geeignet zu machen. Ueber beide Punkte kann ich nun Aufschluss geben.

Ausser Ammoniumcarbonat bildet sich kein flüchtiges Produkt, und die Ausbeute an Bernsteinsäure ist bei nicht zu starker Verdünnung der Flüssigkeit und regelmässiger, unter geringen Temperaturschwankungen verlaufender Gährung sehr beträchtlich, wesshalb es gerathen ist, mit grösseren Mengen zu arbeiten.

Die beste Ausbeute erhielt ich bei Einhaltung folgender Verhältnisse:

2 kg Weinsäure werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und auf 40 L verdünnt; man fügt noch die Lösungen von 20 g Kaliumphosphat, 10 g Magnesiumsulfat und wenige Gramme Chlorcalcium zu und versetzt die Flüssigkeit mit etwa 20 ccm einer gährenden Ammoniumtartratlösung, die man leicht durch Verdünnen einer Probe

[1]) Diese Berichte XIII, 1660.
[2]) l. c. XI, 1571.

der obigen Flüssigkeit auf das 5fache Volum und Stehenlassen erhält; nach wenigen Tagen ist sie trübe geworden und wimmelt von Bacterien. Man überlässt die Masse bei möglichst beschränktem Luftzutritt und der Temperatur von 25—30° C. sich selbst, bis die schwache Gasentwicklung aufhört und in der Flüssigkeit sich keine Weinsäure mehr nachweisen lässt, was nach 6—8 Wochen der Fall ist. Alsdann wird die nicht filtrirbare Flüssigkeit eingedampft, bis das Ammoniumcarbonat verjagt ist, mit Eiweiss geklärt und unter Zusatz von Kalkmilch so lange gekocht, bis eine bleibende alkalische Reaktion eingetreten und das reichlich sich entwickelnde Ammoniak verdampft ist. Nach dem Erkalten wird der bernsteinsaure Kalk abgepresst, mit Schwefelsäure zersetzt und die Bernsteinsäure auf bekannte Weise erhalten und gereinigt. Aus 2 kg Weinsäure resultiren auf diese Weise über 500 g reine Bernsteinsäure.

Will man eine empirische Gleichung für den Zersetzungsprocess der Weinsäure geben, so kann man etwa annehmen, dass 2 Moleküle Weinsäure durch Abgabe von 2 Molekülen Wasserstoff sich in 2 Moleküle Essigsäure und 4 Moleküle Kohlendioxyd spalten und der abgegebene Wasserstoff ein drittes Molekül Weinsäure zu Bernsteinsäure reducirt:

$$2\,C_4H_6O_6 = 2\,C_2H_4O_2 + 5\,CO_2 + 2\,H_2,$$
$$C_4H_6O_6 + 2\,H_2 = C_4H_6O_4 + 2\,H_2O.$$

Theoretisch würden so aus 2 kg Weinsäure 524 g Bernsteinsäure resultiren, was mit der wirklich erhaltenen Menge gut übereinstimmt. Offenbar aber handelt es sich hier, wie bei allen Gährungserscheinungen um viel verwickeltere Prozesse; dies zeigt schon das Auftreten von Ameisensäure und jener stickstoffhaltigen organischen Materie, welche in der erwähnten Mittheilung »Dieser Berichte« beschrieben sind.

Die Ausbeute an Bernsteinsäure ist reichlich genug, um die Weinsäure als zweckmässiges Material zur Darstellung jener Verbindung erscheinen zu lassen, und bedenkt man zugleich, dass, sollte es sich darum handeln, Bernsteinsäure in grösserem Maassstabe darzustellen, man nicht nöthig hat, krystallisirte Weinsäure, sondern direkt die Lösung derselben anzuwenden, wie sie bei der Zersetzung des Calciumtartrates durch Schwefelsäure erhalten wird, so erscheint diese Darstellungsart als die vortheilhafteste, da die Materialien wohlfeil sind und jederzeit zu Gebote stehen.

Oenol. Versuchsstation Asti. Januar 1882.

35. Heinrich Brunner: Ueber die Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung aromatischer Nitrosubstitutionsprodukte auf Phenole und mehratomige Alkohole bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln.

(Eingegangen am 27. Januar.)

I. Resorcin und Nitrobenzol.

Erhitzt man 2 Theile Resorcin (2 Moleküle) mit 1 Theil Nitrobenzol (1 Molekül) und 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich das Gemisch bei 100° nach einiger Zeit rothbraun, und giebt ein Tropfen desselben mit Ammoniak versetzt eine rothe Flüssigkeit von intensiv grüner Fluorescenz; wird nun allmählich unter stetem Umschwenken bis auf 150° erhitzt, so nimmt die Masse eine schön blauviolette Färbung an und wird dickflüssig. Giesst man darauf die Schmelze in 50 bis 100 Theile kaltes Wasser, so scheidet sich ein rothbraunes Pulver aus, das sich theilweise in dem Wasser mit gleicher Farbe auflöst. Das Pulver sowohl als auch die Lösung geben mit Basen, besonders Ammoniak, eine fuchsinrothe, prachtvoll zinnoberroth fluorescirende Flüssigkeit, deren Färbung sich mit Magdalaroth vergleichen lässt.

Da das sich ausscheidende Pulver leicht in reinem Wasser löslich ist, so lässt sich durch Abfiltriren nur wenig davon gewinnen; dasselbe wurde nach kurzem Auswaschen auf dem Saugfilter auf dem Wasserbade getrocknet, mit Aether, in welchem es unlöslich ist, geschüttelt, um noch Spuren anhaftenden Nitrobenzols zu entfernen, in Alkohol gelöst, filtrirt und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Es hinterbleibt alsdann eine dunkelgrüne, stickstoff- und schwefelhaltige Masse, die sich in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe löst; dieselbe ist eine Sulfosäure, deren Salze die erwähnte zinnoberrothe Fluorescenz zeigen.

Uebersättigt man die schwefelsaure Lösung der Schmelze mit Kalk, Baryt oder Bleioxyd, so entstehen tiefpurpurrothe Lösungen, die, wenn man sie aus einem Gefäss in ein anderes giesst, wie flüssiges Feuer, wenn ich mich des Ausdruckes bedienen darf, erscheinen. Durch doppelte Umsetzung erhält man die Alkalisalze, welche Seide, Wolle und Baumwolle schwach rosaroth, in saurer Lösung gelb bis orangebraun anfärben. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade scheinen die Salze eine Zersetzung zu erleiden; sie lösen sich nicht mehr mit derselben schönen Farbe, sondern mehr dunkelroth auf. Zieht man die so veränderten Salze mit Alkohol aus, so löst dieser einen Theil derselben mit der früheren herrlichen Farbe und Fluorescenz, während der Rückstand mit Wasser eine dunkelrothe, braunroth fluorescirende Lösung giebt.

Fügt man zu der alkalischen Lösung der Salze Brom im Ueberschuss und giesst dann in verdünnte Schwefelsäure, so setzt sich ein rothbraunes, krystallinisches Pulver ab, das sich in Alkohol zu einer rothfluorescirenden Flüssigkeit löst, die mit Alkalien blauviolett wird und Seide mit derselben Nuance anfärbt.

Der Verlauf der ganzen Reaktion ist so gleichmässig, dass man, auch ohne quantitativ zu arbeiten, in wenigen Minuten dieselbe qualitativ ausführen kann. Man bringt, etwa eine Bohne gross, pulverisirtes Resorcin in einen Reagircylinder, setzt einige Tropfen Nitrobenzol und ca. 3 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu, erhitzt dann unter stetem Umschwenken vorsichtig bis zum Eintreten einer blauvioletten Färbung sowie Verdickung der Masse und giesst alsdann in Wasser. Die geringste Menge dieser wässrigen Lösung oder des sich gleichzeitig ausscheidenden, braunrothen Pulvers giebt, ohne vorher gereinigt zu werden, mit Ammoniak die fuchsinrothe, zinnoberroth fluorescirende Lösung.

Die Reaktion der Schmelze mit Basen ist von ausserordentlicher Schärfe; unwägbare Spuren genügen, um dieselbe hervorzurufen und scheint der Körper eines der empfindlichsten Reagentien auf Basen zu sein. Versetzt man z. B. Trinkwasser mit einigen Tropfen der stark verdünnten, wässrigen Lösung, so tritt eine deutliche Rothfärbung ein, welche, trotz der Verdünnung, noch die Fluorescenz erkennen lässt. Säuren entfärben sofort. Jedenfalls ist die Reaktion empfindlicher als diejenige mit Phenolphtalein, da letzteres mit dem gleichen Trinkwasser keine Spur von Färbung zeigte.

Giesst man die oben erwähnte Schmelze in nur 10 Theile Wasser und erhitzt dann das Gemisch einige Zeit auf dem Sandbade, bringt dann auf ein Saugfilter und wäscht aus, so hinterbleibt ein schwarzgrünes Pulver, das sich in Alkalien rosaroth mit intensiv grüner Fluorescenz löst, eine Farbenreaktion, die ebenso empfindlich wie diejenige der rothfluorescirenden Substanz ist. Dasselbe Resultat wird erzielt beim Erhitzen der gleichen Mengen von Resorcin (2 Theile) und Nitrobenzol (1 Theil) mit nur 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink auf 135 — 140°. Nach einiger Zeit tritt eine heftige Reaktion ein; es bildet sich eine braunschwarze, glänzende, in Aether unlösliche, in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe sich lösende Masse, die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein braunschwarzes, elektrisches Pulver bildet, das sich in Alkalien mit rothbrauner Farbe zu einer äusserst stark grün fluorescirenden Flüssigkeit löst. Die wässrige Lösung wird durch Bleiacetat gefällt; schüttelt man diesen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt, so entsteht auf Zusatz von Ammoniak eine rosarothe, prächtig chromgrün fluorescirende Lösung. — In alkalischer Lösung mit Brom im Ueber-

schuss behandelt, bildet sich ein gelbes Bromderivat, das sich in Alkalien ohne Fluorescenz löst.

Neben der grünfluorescirenden Verbindung entsteht noch eine blaufluorescirende. Dieselbe wird erhalten, wenn man die Schmelze mit Baryumcarbonat neutralisirt, das Baryumsalz zur Trockene verdampft und dann mit Alkohol auszieht. Die alkoholische Lösung giebt mit Ammoniak eine mattblaue Fluorescenz, während das zurückbleibende Baryumsalz sich in Wasser mit grüner Fluorescenz löst.

Es scheint mir unzweifelhaft, dass die grün- und die blaufluorescirende Verbindung identisch mit den von Barth und Weidel[1]) erhaltenen ätherartigen Condensationsprodukten des Resorcins sind.

Veranlassung zu dieser Arbeit war der Gedanke, ob Phenole, welche sowohl mit aromatischen als auch mit Fettsäuren leicht Condensationsprodukte liefern, nicht auch mit den Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe, in denen der negative Charakter durch die Nitrogruppe erhöht wird, ähnliche Umsetzungen eingehen. Ich habe die Reaktion quantitativ vorläufig nur mit Resorcin verfolgt, indem ich hierbei zuerst die frappantesten Resultate erzielte; qualitativ habe ich noch folgende Beobachtungen gemacht: Hydrochinon, Brenzcatechin, Pyrogallol und Parakresol scheinen mit Nitrobenzol keine Farbstoffe zu geben, dagegen entsteht mit Phenol und Thymol ein rother, mit Orcin ein rother, braunroth fluorescirender Farbstoff. Die Bildung des letzteren scheint ebenso leicht und glatt vor sich zu gehen wie diejenige mit Resorcin.

Wiederholte Versuche zeigten, dass der Verlauf der Reaktion am günstigsten ist, wenn ein Molekül Nitrobenzol auf 2 Moleküle Resorcin einwirkt; wird mehr Nitrobenzol angewendet, so bleibt es unzersetzt. Da der Bildung der roth fluorescirenden Substanz diejenige der grün fluorescirenden, welche, wie oben angeführt, ein ätherartiges Condensationsprodukt des Resorcins ist, vorangeht, so dürfte der rothe Farbstoff wohl so entstehen, dass nach dem Entstehen des Resorcinäthers dem Nitrobenzol der Sauerstoff durch Wasserstoff aus dem Benzolkern oder, wie es Liebermann[2]) annimmt, aus den noch bleibenden Hydroxylen des Resorcinäthers entzogen wird. Selbstverständlich muss jede theoretische Betrachtung so lange ausgeschlossen bleiben, bis analytische Daten vorliegen. Ob fertig gebildeter Resorcinäther mit Nitrobenzol und Schwefelsäure denselben Farbstoff giebt, werden in Ausführung begriffene Versuche lehren.

Seiner Zeit fand E. Kopp[3]), dass die geringste Quantität von Resorcin mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure über-

---

[1]) Diese Berichte X, 1469.
[2]) Diese Berichte VII, 1101.
[3]) Diese Berichte VI, 447.

gossen, sich darin mit orangegelber Färbung löst; diese wird nach und nach dunkler, dann grünlichblau, grün und geht nach 20—30 Minuten in das prachtvollste Blau über; erwärmt man die blaue Lösung auf 90—100°, so geht das Blau in ebenso schönes Purpurroth über. Die purpurrothe Lösung mit Wasser verdünnt wird gelbroth, beim Uebersättigen mit verdünnter Natronlauge intensiv carminroth. Die Flüssigkeit zeigt dabei ausgezeichnete Fluorescenz: bei reflektirtem Licht erscheint sie ganz trüb und undurchsichtig, wie wenn ein braunrother Körper in grosser Quantität darin suspendirt wäre.« — Liebermann[1]) zeigte später, dass diese Reaktion Kopp's auf Gegenwart von salpetriger Säure in der Schwefelsäure beruhte, und dass der von ihm nach Kopp's Angaben dargestellte Farbstoff identisch mit Weselsky's Diazoresorufin[2]) ist, welches durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Diazoresorcin entsteht und sich in Alkalien zu einer carmoisinrothen Flüssigkeit von intensiv zinnoberrother Fluorescenz löst.

Was Farbe und Fluorescenz anbetrifft, ist die von mir erhaltene Verbindung dem Weselsky'schen Diazoresorufin äusserst ähnlich; ob beide Körper identisch sind, ist vorläufig noch nicht zu bestimmen; es spricht dagegen der Umstand, dass zu der Bildung des Diazoresorufins mehr Nitrobenzol erforderlich ist als die von mir beschriebene Reaktion anzeigt. Ferner mache ich darauf aufmerksam, dass die von Liebermann durch Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure auf Phenole erhaltenen Farbstoffe nach des bewährten Forschers Angaben[3]) auch nicht identisch mit dem von Weselsky durch Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf verdünnte ätherische Resorcinlösung erhaltenen Farbstoff sind. —

Grosse Aehnlichkeit zeigt ferner die von mir erhaltene, roth fluorescirende Substanz und ihr Bromderivat mit dem von Bindschedler und Busch im Jahre 1878 in Paris ausgestellten und seither patentirten Azoresorcin und Resorcinblau. Nach einer Privatmittheilung des Hrn. J. J. Koch wurde das Azoresorcin von Letzterem damals durch Einwirkung von Natriumnitrat auf in Schwefelsäure erwärmtes Resorcin dargestellt.

Das von den HHrn. Bindschedler und Busch genommene Patent lautet ungefähr: »1 Theil Resorcin wird mit 5 Theilen mit NO_2-gesättigter Schwefelsäure erwärmt« oder »10 kg Resorcin in 90 L Wasser eingetragen, hinlänglich Natronlauge zur Bildung von Mononatriumresorcin und 10 kg Amylnitrit zugesetzt, getrocknet, mit dem gleichen Gewicht Resorcin gemischt, in 10 Theile concentrirter Schwefelsäure

---

[1]) Diese Berichte VII, 248.
[2]) Diese Berichte IV, 614.
[3]) Diese Berichte VII, 247.

eingetragen, eine Stunde lang auf 100° erwärmt und in Wasser gegossen.« Ich habe nach dieser Vorschrift gearbeitet und in der That ein dem meinigen sehr ähnliches Produkt erhalten. Sollten die Farben identisch sein, so ist demnach meine Methode, so weit bislang Versuche es lehrten, einfacher, sicherer und ausgiebiger. Bemerken will ich noch, dass ich mit Nitroäthan ein ähnliches Resultat erzielte. Wenn im weiteren Verlauf der Untersuchung es sich herausstellen sollte, dass der von mir erhaltene Farbstoff mit demjenigen von Weselsky, von Bindschedler und Busch oder, was am wahrscheinlichsten ist, mit den von Liebermann identisch ist, so dürfte die vorstehende Arbeit einen baldigen Abschluss finden, könnte aber immerhin einen Beitrag zur Bildung der Liebermann'schen Farbstoffe liefern.

Ich bin mit der Darstellung von reinem Material beschäftigt und hoffe in Bälde durch Analysen und eingehenderes Studium der Derivate und Nebenprodukte Aufschluss über Bildung und Constitution der besprochenen Körper geben zu können. Gleichzeitig habe ich in den Kreis meiner Untersuchung die Einwirkung der Homologen des Nitrobenzols sowie der Di- und Trinitrokohlenwasserstoffe auf die übrigen ein- und mehratomigen Phenole hineingezogen.

II. Erythrit und Rohrzucker mit Nitroalizarin.

Bei Gelegenheit theilte mir Hr. Gustav Auerbach mit, dass er beim Studium der Einwirkung von Nitroalizarin auf mehratomige Alkohole Resultate erhalten habe, die, wenn auch ohne technischen Werth, dennoch untersuchungswerth seien, und veranlasste mich die Untersuchung weiter zu führen. Nachdem Hr. Graebe, auf gestellte Anfrage, mich in liebenswürdigster Weise versicherte, dass er die Fortführung der Reaktion meinerseits als keinerlei Eingriff in seine Arbeit über die Bildung des Alizarinblaus aus Nitroalizarin und Glycerin betrachte, entschloss ich mich, obiger kurzen Mittheilung nachstehende Zeilen beizufügen, ein eingehenderes Studium, auch auf Mannit u. s. w. ausgedehnt, mir vorbehaltend.

Ein Theil gepulvertes Nitroalizarin wird mit 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einem Becherglase übergossen und das Gemisch im Oelbade auf 90° erwärmt. Man fügt nun ein kleines Stück blankes Eisen (einen Drahtnagel, Eisendrahtspahn u. s. w.) hinzu und mischt unter stetem Umrühren fein gepulverten Erythrit (1½ Theile) oder Rohrzucker (2 Theile) hinzu. Bei etwa 100 — 110° beginnt die Reaktion, indem sich am Eisen die Mischung dunkelbraun färbt. Die Braunfärbung verbreitet sich dann schnell über die ganze Masse; es tritt starkes Schäumen auf, welches kaum eine Minute dauert und nach dessen Aufhören die Schmelze sofort in Wasser gegossen werden muss. Etwaige harte Brocken werden zerdrückt, das Pulver neutral

gewaschen und getrocknet. Die getrocknete Masse wird dann mit Alkohol oder Eisessig extrahirt und krystallisirt.

Beim Eingiessen der Schmelze in Wasser muss man aus der verdünnten Schwefelsäure sofort das Eisen entfernen, weil sonst der Farbstoff reducirt, resp. zerstört wird. Man kann auch ganz ohne Eisen arbeiten, allein dann tritt die Reaktion bei viel höherer Temperatur ein und die Ausbeute ist bedeutend geringer.

Das gereinigte Produkt aus Erythrit ist ein braunrothes Pulver, das sich mit Ammoniak violett färbt, mit Natronlauge sofort schön blauviolett.

Das aus Rohrzucker erhaltene Produkt bildet ebenfalls ein braunrothes, krystallinisches Pulver, das sich in Ammoniak purpurroth, in Natronlauge mit intensiv blauer Farbe löst. —

Ich gebe diese unvollständigen Notizen, um das Arbeitsfeld mir wahren zu können und bitte die vorläufige Mittheilung als solche beurtheilen zu wollen.

Lausanne, 25. Januar 1882.

---

36. R. F. Morley: Oxypropyltoluidin.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Ein Molekül *p*-Toluidin löst sich in einem Molekül Propylenoxyd unter bedeutender Wärmeabsorption. Diese Lösung erhitzte ich vier Stunden auf dem Wasserbade, wobei Vereinigung der Substanzen stattfand. Die dick gewordene Flüssigkeit unterwarf ich der Destillation; sie lieferte kein Propylenoxyd und blos ein paar Tropfen Toluidin, das Quecksilber im Thermometer stieg vielmehr rasch bis 280°, blieb bei 285—288° einige Zeit constant, und erreichte schliesslich 360°, ehe Alles übergegangen war.

Das Destillat blieb flüssig, nur die Hauptfraktion 285—296° erstarrte nach einiger Zeit; diese wurde aus wenig Benzol umkrystallisirt und der Analyse unterworfen:

Berechnet für $N\begin{cases}C_3H_7O\\C_7H_7\\H\end{cases}$		Gefunden
C	72.73	72.92 pCt.
H	9.09	9.30 »
N	8.48	8.39 »

Die Zahlen stimmen mit der Formel für Oxypropyltoluidin überein.

Der Körper schmilzt bei 74°, färbt sich nur wenig an der Luft, siedet bei circa 290° unter theilweiser Zersetzung, ist in Wasser unlöslich, dagegen in Benzol und Aether sehr leicht löslich; aus einer

wässrigen Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes fällt Goldchlorid ein ölartiges Salz.

Ich habe die Base hauptsächlich um sein Verhalten gegen die Hitze zu studieren dargestellt, und zwar um zu prüfen, ob sie Dipropylenditolyldiamin oder Allyltoluidin liefert; da ich aber bis jetzt nur ein paar Gramme in den Händen gehabt habe, kann ich nur constatiren, dass der Körper Wasser verliert und Kohle abscheidet, wenn er längere Zeit auf 280° erhitzt wird.

University College, London. 24. Januar 1882.

---

37. A. Michaelis und P. Becker: Ueber Monophenylborchlorid und einige Derivate desselben.

(Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 27. Januar.)

In einer früheren Mittheilung[1]) haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Borchlorid ein Monophenylborchlorid $C_6H_5BCl_2$ entsteht. Wir haben jetzt diese Verbindung näher studirt und einige Derivate derselben dargestellt.

Zur Darstellung des Monophenylborchlorids werden je 20 g Quecksilberdiphenyl mit 20 g Borchlorid (welche zweckmässig hinzudestillirt worden sind) im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 180 bis 200° erhitzt, die klare über den ausgeschiedenen Krystallen von Quecksilberchlorid stehende Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand noch einigemal mit trockenem Benzol ausgezogen. Bei der Destillation der abgegossenen Flüssigkeit geht zuerst noch etwas Borchlorid über, dann bei 175° das reine Phenylborchlorid. Gegen Ende der Destillation steigt das Thermometer sehr hoch und es destillirt wenig einer beim Erkalten erstarrenden Flüssigkeit, welche ihre Entstehung einer Spur von Feuchtigkeit verdankt und aus Phenylboroxyd C_6H_5BO besteht. Der Benzolauszug liefert ebenfalls reines Phenylborchlorid, das sich aber beim Stehen leicht dunkel färbt.

Das Phenylborchlorid bildet, wie schon früher angegeben, eine farblose, an der Luft ähnlich wie Borchlorid rauchende Flüssigkeit, die bei 175° siedet und in einer Kältemischung zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die erst gegen 0° wieder schmilzt. Mit Wasser zersetzt es sich ausserordentlich heftig unter Zischen und Aufspritzen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
Cl	44.65	44.88	44.75 pCt.

[1]) Diese Berichte XIII, 58.

Monophenylborsäure, $C_6H_5B(OH)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man das Chlorid zu Wasser, das sich in einem Kolben oder hohem Becherglase befindet, sehr langsam hinzutropfen. Die als weisses Pulver sogleich abgeschiedene Säure wird durch Erhitzen gelöst und krystallisirt beim Erkalten in büschelförmig vereinigten Nadeln. Die vollständige Analyse derselben ergab:

	Berechnet		Gefunden	
B	9.02	—	—	8.73 pCt.
C	59.01	58.96	58.84	— »
H	5.74	5.80	5.90	— »

Die Monophenylborsäure ist eine schwache, Lackmuspapier nur wenig röthende Säure, die in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem löslich ist und auch von Alkohol und Aether aufgenommen wird. Sie ist mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig und schmilzt bei 204°. Der Destillation unterworfen, verliert sie Wasser und geht in unzersetzt destillirendes Phenylboroxyd, C_6H_5BO, über:

$$C_6H_5B(OH)_2 = C_6H_5BO + H_2O.$$

Auch wenn man die krystallisirte Säure längere Zeit im Exsiccator aufbewahrt, verwittert sie und geht allmählich völlig in das Oxyd über.

Phenylborsaures Natrium, $C_6H_5B(ONa)_2$. Krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung von Säure und Natron im richtigen Verhältniss in grossen quadratischen Tafeln, die in Wasser leicht löslich sind. Eine Verbrennung mit chromsaurem Blei ergab 43.13 pCt. Kohlenstoff und 3.41 pCt. Wasserstoff, während obige Formel 43.37 resp. 3.01 pCt. verlangt.

Saures phenylborsaures Calcium, $(C_6H_5BO_2H)_2Ca$. Wird durch Zusatz von Calciumhydroxyd zu Phenylborsäure, Einleiten von Kohlensäure und Verdunsten des Filtrats in drusenförmigen, farblosen Krystallen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
Ca	14.19	14.03 pCt.

Saures phenylborsaures Silber, $C_6H_5BO_2HAg$. Versetzt man eine Lösung von Phenylborsäure mit salpetersaurem Silber, so entsteht kein Niederschlag, sogleich aber, wenn man etwas Ammoniak hinzufügt. Der Niederschlag ist gelb, am Licht leicht veränderlich und im Ueberschuss von Säure oder Ammoniak leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
Ag	47.16	46.46 pCt.

Das phenylborsaure Silber erleidet beim Erhitzen mit Wasser eine interessante Zersetzung. Es zerfällt nämlich mit demselben in Benzol, Silberoxyd und Borsäure:

$$2C_6H_5BO_2HAg + 3H_2O = Ag_2O + 2C_6H_6 + 2B(OH)_3.$$

Bei Gegenwart von salpetersaurem Silber, z. B. wenn man die mit Ammoniak neutralisirte Phenylborsäure mit überschüssigem Silbernitrat versetzt und erhitzt, scheidet sich ausserdem noch metallisches Silber ab, welches das Gefäss als glänzender Spiegel überzieht. Ein ebenfalls überraschendes Verhalten zeigt die Phenylborsäure gegen Quecksilberchlorid. Auch in sehr verdünnter Lösung entsteht durch dieses Chlorid ein aus glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag, der nach dem Schmelzpunkt (250°) und der Analyse aus Quecksilbermonophenylchlorid C_6H_5HgCl besteht. Es entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_5B(OH)_2 + HgCl_2 + H_2O = HgC_6H_5Cl + B(OH)_3 + HCl.$$

Die Analyse des Quecksilberphenylchorids ergab:

	Berechnet	Gefunden
Hg	64.02	63.70 pCt.
C	23.05	22.86 »
Cl	11.33	11.45 »

Das Bor hat also eine solche Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass es in dieser und der vorhergehenden Reaction die Phenylgruppe sehr leicht gegen Sauerstoff resp. Hydroxyl austauscht. Es unterscheidet sich dadurch charakteristisch von Phosphor und Arsen. Angestellte Versuche ergaben, dass beim Erhitzen von Phosphenylsäure, $C_6H_5PO_3H_2$ mit Quecksilberchloridlösung auch auf 200° sich kein Quecksilberphenylchlorid bildete.

Die beschriebene Reaction mit Quecksilberchlorid lässt sich zum Nachweis der Phenylborsäure benutzen. 0.122 g dieser Säure in 3200 ccm Wasser gelöst, gaben noch mit einer heissen, concentrirten Quecksilberchloridlösung, einen deutlichen Niederschlag.

Die Borsäure zeigt bekanntlich eine stark antiseptische Wirkung, es war daher vorauszusehen, dass ein Phenylderivat derselben diese Wirkung noch ausgesprochener zeigen würde. Hr. Prof. Filehne (Erlangen) war so freundlich, die Untersuchung der Phenylborsäure in dieser Richtung zu übernehmen und schreibt mir über die Versuche, welche der approbirte Arzt Hr. Rothaas unter seiner Leitung angestellt hat und welche dieser Herr in seiner Doctordissertation veröffentlichen wird, folgendes:

»Nachdem wir die Versuche über die physiologischen Wirkungen der Phenylborsäure und ihres Natriumsalzes bis zu einem gewissen vorläufigen Abschluss gebracht haben, werden wir, sobald wir neues Material an Säure haben werden, zu den therapeutischen Versuchen übergehen. In der That erweckt die Phenylborsäure die Hoffnung, dass wir in ihr ein therapeutisch benutzbares Mittel erhalten werden. Sie hat einen milden, eher angenehmen, aromatischen Ge-

schmack; erzeugt in Substanz (als Pulver) genommen keinerlei örtliche Reizerscheinungen, kein Brennen, Aetzungen oder dergl. Sie wird vom Menschen in verhältnissmässig grossen (Gramm-) Gaben vertragen, ohne irgendwie nennenswerthe Beschwerden zu veranlassen (mässiges Ohrensausen, etwas Schwindel beim Aufrichten, etwas Kopfweh, leichte Neigung zum Schlaf — alles nach Ablauf von höchstens ¾ Stunden vorübergehend). Blutcirculation und Athmung werden so gut wie nicht beeinflusst. Im Gegensatz zu dieser geringen toxischen Einwirkung beim Menschen entfaltet die Phenylborsäure eine verhältnissmässig starke giftige Einwirkung auf die niedern Organismen. Gerade aber in dem Unterschiede der Gaben und Concentrationen, die für den Menschen einerseits und für niedere Organismen andererseits in Betracht kommen, liegt die Hoffnung, in einer Substanz einen der Prüfung würdigen Arzneistoff zu finden und es ist z. B. die Intensität der antiseptischen Kraft viel weniger wichtig, als die Möglichkeit ohne toxische und locale (ätzende u. s. w.) Wirkungen sehr grosse Mengen der Substanz an und in den menschlichen Organismus bringen zu können. — Die Wirkung der Phenylborsäure auf septische Vorgänge und auf Bacterienentwicklung ist 5 bis 10 Mal stärker als die Wirkung ihres Natriumsalzes. Der freiwillige Eintritt von Fäulniss wird durch eine Lösung der Säure von 1 : 100000 noch verzögert und wenn das der Fäulniss exponirte Object unter genügend grossen Mengen der Flüssigkeit aufbewahrt wird (so dass die Salze des Objects (Fleisch z. B.) nicht zur Neutralisation der Säure hinreichen), so genügt eine Concentration von circa $^1/_{5000}$, um die Fäulniss unmöglich zu machen. In Impfversuchen von Pasteur'scher Lösung mit Fleisch- und Tabak-Infus-Bacterien (letztere zum Vergleiche mit den werthvollen Buchholtz'schen Experimenten) zeigte sie analoges Verhalten. Noch in einer Lösung, $^1/_{10000}$ wurde eine bedeutende Verzögerung der Bacterienentwickelung erreicht, bei $^1/_{1000}$ war sie verhindert. Die Tabak-Infus-Bacterien wurden stärker durch die Phenylborsäure beeinflusst als die Fleischbacterien.

Das Natriumsalz verzögerte den Eintritt freiwilliger Fäulniss sowie die Entwickelung geimpfter Bacterien und Pasteur'scher Flüssigkeit noch bei $^1/_{10000}$ und verhinderte dieselbe bei $^1/_{800}$. Bereits vorhandene Fäulniss, resp. Bacterien wurden zwar schon bei $^1/_{400}$ wesentlich geschwächt, aber erst bei $^1/_{200}$ völlig vernichtet.

Auf Frösche wirken schon 2 mg toxisch, indem sie eine ganz enorme Steigerung der Reflex-Erregarkeit (ähnlich aber ausgesprochener als bei Phenol) neben einem soporösen Zustande hervorrufen, welche beide von Einwirkung auf das Centralnervensystem herrühren. Von dieser Gabe erholen sich die Thiere binnen 24 Stunden; Gaben über 0.05 g lassen diese Erscheinungen früher und stärker eintreten. Hier leidet auch die bei kleinen Dosen intacte Blutcirculation und es geht

zum Tode. Bei der Grösse der für Säugethiere nöthigen Dosis hatten wir keine Möglichkeit ausgedehntere Versuche an Säugethieren zu machen. Ein Kaninchen vertrug ohne nennenswerthe Störung 0.5 g, wonach es auf ein oder zwei Stunden nur seine Fresslust verlor; die beobachtete Temperatursenkung ist ohne praktische Bedeutung, weil nur bei Kaninchen constatirt und weil nicht fieberhafte Temperatur (bei höheren Organismen) vorlag.

Unsere nächsten Versuche werden sich auf die Einwirkung der Phenylborsäure auf das Fieber des Menschen erstrecken.«

Phenylboroxyd, C_6H_5BO.

Die Verbindung entsteht, wie schon gesagt, beim Erhitzen von Phenylborsäure über ihren Schmelzpunkt und bei der Darstellung des Phenylborchlorids als Nebenprodukt. Das Phenylboroxyd ist eine farblose Krystallmasse, schmilzt bei 190°, löst sich leicht in Alkohol und Aether und siedet unzersetzt über 360°. In Wasser ist es als solches nicht löslich, wird aber bei anhaltendem Kochen von demselben als Phenylborsäure aufgenommen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	69.23	68.99	69.05 pCt.
H	4.81	5.11	5.36 »

Monophenylborsäureäthyläther, $C_6H_5B(OC_2H_5)_2$.

Der Aether bildet sich leicht, wenn man Phenylborchlorid in überschüssigen absoluten Alkohol einträgt. Bei zu wenig Alkohol erhält man Phenylborsäure. Er bildet eine farblose, bei 176° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, die durch Feuchtigkeit sehr leicht in Phenylborsäure übergeht.

Wir haben früher versucht, durch Einwirkung von Chlor auf Phenylborchlorid ein Phenylbortetrachlorid darzustellen, jedoch ohne eine bei gewöhnlicher Temperatur beständige Verbindung zu erhalten. Es lag nahe an Stelle von Chlor in dem Dichlorid, Methyl oder Aethyl einzuführen und das Verhalten einer solchen Verbindung gegen Chlor zu studiren. Es ist uns aber nicht gelungen, ein Dimethyl- oder Diäthylphenylborin zu erhalten. Bei Einwirkung von Zinkalkylen auf Phenylborchlorid wurde kein fassbares Produkt erhalten, durch Einwirkung dieser Alkyle auf Phenylborsäureäther entstand eine niedrig siedende Flüssigkeit, die allem Anschein nach aus Bortriäthyl bestand. Es war also bei dieser Reaction das Phenyl vom Bor abgespalten.

Der eine von uns wird ein Diphenylborchlorid darzustellen und aus dem Verhalten desselben gegen Chlor die Frage nach der Valenz des Bors zu entscheiden suchen.

Paratolylborchlorid, $C_6H_4<^{CH_3}_{BCl_2}$.

Entsteht durch Einwirkung von Borchlorid auf das hochschmelzende Quecksilberditolyl ganz ebenso wie die Phenylverbindung. Es bildet eine farblose Krystallmasse, die bei 27° schmilzt und durch Wasser unter heftiger Reaction in die Tolylborsäure $C_6H_4<^{CH_3}_{B(OH)_2}$ übergeführt wird. Diese bildet feine Nadeln, schmilzt bei 240°, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht löslich. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	61.79	61.56 pCt.
H	6.62	6.71 »

Mit Quecksilberchlorid entsteht ein weisser Niederschlag, der aus Quecksilbertolylchlorid, C_7H_7HgCl, besteht.

Aachen, im Januar 1882.

---

38. A. Michaelis: Ueber Tolylmethylketon.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

Von den noch nicht dargestellten aromatischen Ketonen sind die Homologen des Acetophenons, welche im Phenylrest Methyl- oder Aethylgruppen enthalten, in mancher Beziehung von Interesse. Hr. Gleichmann hat auf meine Veranlassung einige Versuche zur Darstellung des Tolylmethylketons $CH_3.C_6H_4\cdots CO\cdots CH_3$ angestellt, die ich hier mittheile, obgleich dieselben noch nicht abgeschlossen sind, da die Untersuchung auf einige Zeit unterbrochen werden musste. Das Keton war voraussichtlich am einfachsten nach der Methode von Friedel und Crafts zu erhalten. 100 g Essigsäureanhydrid und 400 g Toluol wurden allmälig mit 60 g Chloraluminium versetzt und das Ganze längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Die dunkel gewordene neben Salzsäure schon nach dem Keton riechende Flüssigkeit wurde darauf von dem festen Bodensatz abgegossen, nach und nach mit Wasser vermischt und dann mit Wasserdampf destillirt. Bei der fractionirten Destillation der von Wasser getrennten und mit Chlorcalcium getrockneten Flüssigkeit ging das Keton zwischen 210 und 220° über. Die Ausbeute ist nicht besonders; 1 g Essigsäureanhydrid liefert 90 bis 100 g des Ketons. Dasselbe lässt sich trotz wiederholter fraktionirter Destillation nicht von einer geringen Menge einer chlorhaltigen Verbindung befreien (es wurde 0.9 pCt. Chlor gefunden). Es bildet eine angenehm, dem Acetophenon ähnlich riechende Flüssigkeit,

die in der Kälte nicht erstarrt und bei 217° siedet. Durch verdünnte Salpetersäure wird es zu Paratoluylsäure oxydirt. Durch Einwirkung von Brom lässt sich ein schön krystallisirendes Dibromid $C_9H_8Br_2O$ erhalten. Man versetzt dazu das Keton nach und nach mit einem Ueberschuss von Brom, wobei Erwärmung und lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoffsäure eintritt und giesst dann das Ganze nach dem Erkalten in Natronlauge. Das Dibromid scheidet sich krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Es bildet grosse glänzende Blätter, die bei 100° schmelzen, in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem leicht löslich sind und sich unzersetzt destilliren lassen. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	36.98	36.70	37.12 pCt.
H	2.74	2.69	2.83 »
Br	54.80	55.20	55.30 »

In dem Dibromid lassen sich schon durch Erhitzen mit essigsaurem Kalium beide Bromatome ersetzen, dieselben sind also nicht in den aromatischen Rest eingetreten. — Die Untersuchung wird fortgesetzt werden.

Aachen, im Januar 1882.

---

39. W. La Coste: Das Verhalten der Additionsprodukte von Chinolin und Halogenalkylen gegen Silberoxyd.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

In einer früheren Mittheilung habe ich über die Darstellung und das Verhalten einiger Bromderivate des Chinolins berichtet[1]) und bei dieser Gelegenheit auch das schön krystallisirende Additionsprodukt von Monobromchinolin und Jodmethyl beschrieben, dessen Verhalten gegen Silberoxyd und ätzende Alkalien ich neuerdings eingehend untersucht habe. Im Verlauf dieser Untersuchung bin ich zu Resultaten gelangt, welche eine höchst einfache Erklärung der bei dieser Reaktion verlaufenden Vorgänge ermöglichen, die namentlich bei den Additionsprodukten des Chinolins selbst — welche in der Folge auch noch in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden — anscheinend ziemlich complicirt sind.

Diese Resultate waren namentlich geeignet, die Beobachtungen zu erklären, welche die HH. Claus und Himmelmann gelegentlich der

[1]) Diese Berichte XIII, 915.

vor etwa Jahresfrist durchgeführten Untersuchung[1]) des Benzylchinolins gemacht haben.

Da in dieser Mittheilung »Zur Kenntniss des Chinolins« und ebenso in einer etwas später erschienenen »Zur Kenntniss der Chinolinreactionen«[2]), die für den Vorgang bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Additionsprodukte des Chinolins und der Halogenalkyle wahrscheinlichen Erklärungen sammt den sich daraus ergebenden Widersprüchen eingehend erörtert sind, so möge es gestattet sein, auf die in jenen beiden Abhandlungen ausgesprochenen Ansichten mit einigen Worten einzugehen.

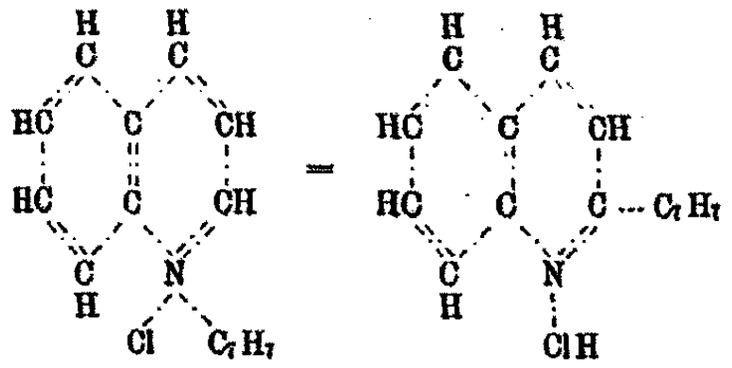
Die HH. Claus und Himmelmann haben zunächst nachgewiesen, dass aus dem Additionsprodukt von Chinolin und Benzylchlorid durch ätzende Alkalien wie durch Silberoxyd eine leicht verharzende Base gewonnen werden kann, die bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure ein Salz liefert, das mit dem als Ausgangsmaterial dienenden Chinolinbenzylchlorid identisch ist.

Ausgehend von der Voraussetzung, dass die Entstehung der als Benzylchinolin, $C_9H_6(C_7H_7)N$, angesprochenen Base auf einer unter dem Einfluss der Alkalien vor sich gehenden Abspaltung von Salzsäure beruhe, kommen die HH. Claus und Himmelmann zu dem, von ihnen selbst als auffallend bezeichneten Resultat, dass diese Thatsache mit der aus Baeyer's Synthese sich ergebenden Constitution des Chinolins nicht in Einklang zu bringen ist, selbst wenn man nach dem Vorschlage des Hrn Krakau[3]) die Annahme adoptirt, dass bei der Entstehung der Additionsprodukte des Chinolins mit den Halogenalkylen eine Lösung der doppelten Bindung zwischen dem Stickstoff und der benachbarten Methylgruppen stattfindet; denn in diesem Fall wäre — wie Hr. Claus weiter ausgeführt hat[4]) — die als salzsaures Chinolin betrachtete Verbindung, deren Constitution ja in analoger Weise aufgefasst werden müsste, überhaupt nicht mehr als Salz einer Ammoniakbase anzusprechen.

Wie man sieht, gipfeln alle diese Folgerungen in der Voraussetzung, dass bei der, unter dem Einfluss des Alkalis eintretenden Abspaltung von Salzsäure, oder vielleicht schon bei der Anlagerung des Benzylchlorids an das Chinolin — wie Hr. Krakau[5]) vermuthet — eine Wanderung des Benzylrestes zu der, dem Stickstoff des Chinolins benachbarten Methylgruppe erfolgt:

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2045.
[2]) Diese Berichte XIV, 147.
[3]) Diese Berichte XIII, 2312.
[4]) Diese Berichte XIV, 147.
[5]) Diese Berichte XIV, 601.



denn bei den Eigenschaften der benzylirten Base soll nach der Ansicht der HHrn. Claus und Himmelmann an die Entstehung eines quaternären Ammoniumoxydes, das den geschilderten Vorgang ohne Wanderung einer Gruppe in einfachster Weise erklären würde, aus nicht näher bezeichneten Gründen selbstverständlich nicht gedacht werden können [1]), und in der That scheint es auch sehr auffallend, dass ein quaternäres Ammoniumjodid so leicht durch Alkalien — sogar Ammoniak — verändert werden sollte, während diese Verbindungen sonst nur unter dem Einfluss von Silberoxyd ihr Jod gegen Hydroxyl umtauschen.

Durch Einwirkung von Silberoxyd oder ätzenden Alkalien auf Mono- und Dibromchinolinmethyljodid ist es mir nun aber gelungen, gerade ein solches quaternäres Ammoniumoxyd zu isoliren, und Parallelversuche mit Chinolinmethyljodid machen auch für dieses und analoge Chinolinderivate ein gleiches Verhalten sehr wahrscheinlich.

Das zu diesen Versuchen verwendete Monobromchinolinmethyljodid wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, von dem es etwa 20 Theile zur Lösung erfordert, und durch Behandlung mit Thierkohle von einer geringen, harzartigen Verunreinigung befreit, die ihm leicht anhaftet, und dann die Reinigung des daraus gewonnenen Oxydes erschwert. Bringt man zu der kalten, wässrigen Lösung des Jodids so lange frisch gefälltes Silberoxyd, bis sich nach längerem Schütteln mit demselben in der überstehenden Flüssigkeit kein Jod mehr nachweisen lässt, so zeigt das Filtrat stark alkalische Reaktion und trübt sich gewöhnlich nach kurzem Stehen; concentrirt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so verschwindet die Trübung wieder, und beim Erkalten scheiden sich feine, nadelförmige Krystalle aus, die sich beim Trocknen mehr oder weniger braungelb färben. Der aus Jodsilber und Silberoxyd bestehende, harzartig sich zusammenballende Rückstand auf dem Filter wird mit heissem Alkohol ausgewaschen und die dunkelbraune, grün fluorescirende Lösung ebenfalls zur Krystallisation gebracht.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2048.

Derselbe krystallinische Körper entsteht, wenn man die Lösung des Monobromchinolinmethyljodids mit reiner Natronlauge versetzt; es tritt dabei zuerst eine milchige Trübung ein und erst beim Umrühren entsteht ein flockiger Niederschlag. Durch Concentriren der alkalischen Lösung lassen sich noch weitere Antheile der Verbindung gewinnen, die durch häufiges Umkrystallisiren abwechselnd aus verdünntem und absolutem Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten werden kann, deren Zusammensetzung der Formel eines Monobromchinolinmethyloxydes, $(C_9H_6Br.NCH_3)_2O$, entspricht:

	Berechnet	Gefunden
C	51.94	51.90 pCt.
H	3.89	4.02 »
Br	34.63	34.62 »

Die Verbindung schmilzt bei 146—147°, ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich; von Aether und Wasser wird sie auch beim Kochen nur in geringer Menge aufgenommen. Die wässrige Lösung des Oxyds reagirt nicht alkalisch; von verdünnter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure wird es in der Kälte nicht verändert[1]); beim Erhitzen löst es sich, krystallisirt aber beim Erkalten oder Verdünnen der Lösung mit Wasser zum grössten Theil unverändert wieder aus. Beim Kochen mit concentrirten Säuren entstehen harzige, stark gefärbte Produkte, aus denen sich ein reines Chlorid oder Jodid nicht isoliren liess. Augenscheinlich rührt die stark alkalische Reaktion der beim Behandeln des Jodids mit Silberoxyd entstehenden Lösung von Bromchinolinmethylhydroxyd her, aus dem dann in Folge einer beim Stehen oder Erwärmen eintretenden, secundären Abspaltung von Wasser das viel beständigere, indifferente Oxyd entsteht.

$$2\,C_9H_6BrN\langle{}^{CH_3}_{OH} = C_9H_6BrN\langle{}^{CH_3}_{O} + H_2O.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_9H_6BrN\langle{}^{CH_3}_{}$$

Diese Auffassung wird durch folgenden Versuch bestätigt: zersetzt man eine sehr verdünnte, etwa 0.2procentige Lösung des Jodids mit Silberoxyd, so gelingt es, die ganze Menge des entstandenen Hydroxds einige Zeit in Lösung zu erhalten, was daraus hervorgeht, dass sich aus dem stark alkalisch reagirenden Filtrat leicht das charakteristische, goldgelbe, gut krystallisirende Jodid regeneriren lässt. Versetzt man die Lösung des Hydroxyds mit verdünnter Salzsäure und nach genügendem Eindampfen auf dem Wasserbade mit Platinchlorid, so scheidet sich aus der heissen Lösung ein röthlichgelber, körnig krystallinischer Niederschlag von Monobromchinolinmethylplatinchlorid,

---

[1]) Da sich die dem Oxyd von der Darstellung her leicht anhaftenden, färbenden Verunreinigungen in mit Salzsäure angesäuertem Wasser leicht lösen, so ist dieses ein bequemes Mittel, die Verbindung zu reinigen.

$(C_9H_6BrNCH_3)_2PtCl_6$, aus; wird die kalte Lösung des Chlorids mit Platinchlorid ausgefällt, so erhält man das Platinsalz als hellgelb gefärbten, pulverigen Niederschlag. Die Platinbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.04	22.94 pCt.

Da es mir nicht gelang, das Bromchinolinmethylhydroxyd selbst zu isoliren, so versuchte ich durch Einwirkung von Natriumalkoholat ein Derivat desselben darzustellen, welches statt der Hydroxylgruppe die Gruppe $-OC_2H_5$ enthält, in der Hoffnung, dass dieses beständiger sei.

Bringt man zu einer frisch bereiteten Lösung von Natriumalkoholat Monobromchinolinmethyljodid, so wird dieses — wiewohl in Alkohol nur wenig löslich — beim Umschütteln schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, die sich beim Verdünnen mit Wasser milchig trübt unter Abscheidung eines schwach gelblich gefärbten Oeles, welches sich der Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entziehen lässt. Leider gelang es jedoch weder auf diese Weise noch durch Abwaschen mit Wasser das Oel in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu isoliren; denn das mit Aether extrahirte Produkt verharzt beim Verdunsten des Lösungsmittels unter Rothfärbung, während das mit Wasser behandelte Oel bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die ebenso wie der flockige Niederschlag, der sich nach und nach aus der wässrigen Lösung abscheidet, ihrem Schmelzpunkt 146° zu Folge, aus Bromchinolinmethyloxyd besteht. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	51.82	51.94 pCt.
H	3.99	3.89 »

Wahrscheinlich ist das Oel die erwartete Oxäthylverbindung; in Berührung mit Wasser setzt sich dieselbe unter Bildung des beständigeren Oxyds um, entsprechend der Gleichung:

$$2C_9H_6BrN\langle^{CH_3}_{OC_2H_5} + H_2O = (C_9H_6BrNCH_3)_2O + 2C_2H_5.OH.$$

Dass dieses Oel nicht aus verunreinigten und deshalb öligem Bromchinolinmethyloxyd besteht, sondern von diesem verschieden ist, geht aus seinem Verhalten gegen Säuren hervor; schüttelt man seine ätherische Lösung mit verdünnter Jodwasserstoffsäure aus, so erhält man beim Verdampfen der sauren Flüssigkeit leicht wieder die goldgelben Nadeln des Monobromchinolinmethyljodids. Bei gleicher Behandlung mit verdünnter Salzsäure resultirt die entsprechende Chlorverbindung, deren Platindoppelsalz wieder der Formel $(C_9H_6BrNCH_3)_2PtCl_6$ entsprach.

	Gefunden		Berechnet
Pt	23.14	22.98	23.04 pCt.

Die Oxäthylverbindung wird somit wie das Hydroxyd durch verdünnte Säuren leicht in die Halogenverbindungen zurückverwandelt, während das Oxyd bei gleicher Behandlung nicht verändert wird, wahrscheinlich weil ihm die Fähigkeit abgeht, mit Wasser das Hydroxyd zurückzubilden.

Ein ähnliches Verhalten wie für das Jodmethyladditionsproduct des Monobromchinolins konnte ich auch für die gleiche Verbindung des Dibromchinolins constatiren. Wird Dibromchinolin mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf 100° erhitzt, so vereinigen sich beide leicht zu einer braunrothen, krystallinischen Masse; dieselbe wird mit Aether, in dem sie unlöslich ist, abgewaschen und nach dem Trocknen aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise die Verbindung in feinen, hochrothen, dem Alizarin ähnlichen Nadeln, beim längeren Stehen verdünnter Lösungen auch wohl in etwas dunkler gefärbten, derberen Krystallen, deren Zusammensetzung der Formel $C_9H_5Br_2N<^{CH_3}_{J}$ entspricht.

	Gefunden	Berechnet
J	29.39	29.60 pCt.

Das Dibromchinolinmethyljodid schmilzt nicht; bei höherer Temperatur verdampft es wie die Monobromverbindung unter Zersetzung. In kaltem Alkohol ist es fast gar nicht, und in heissem nur wenig löslich; etwas leichter löst es sich in siedendem Wasser. Die Lösung des entsprechenden Dibromchinolinmethylchlorids giebt mit Platinchlorid einen gelblichweissen, pulverigen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $(C_9H_5Br_2NCH_3)_2PtCl_6$ entspricht:

	Gefunden	Berechnet
Pt	19.23	19.46 pCt.

Versetzt man die wässrige Lösung des Dibromchinolinmethyljodids mit reiner Natronlauge, so entsteht ein flockiger, zu einer gelben, harzigen Masse sich zusammenballender Niederschlag, der sich aus siedendem Alkohol umkrystallisiren lässt und dann ein aus feinen, kleinen Nädelchen bestehendes Pulver bildet. Die bei der Analyse dieser Verbindung gefundenen Zahlen entsprechen weniger genau als bei der Monobromverbindung den aus der Formel eines Dibromchinolinmethyloxyds, $(C_9H_5Br_2NCH_3)_2O$, berechneten, weil mir nur eine verhältnissmässig geringe Menge des Körpers zu Gebote stand, und in Folge dessen ein mehrmaliges Umkrystallisiren des noch gefärbten Produktes nicht durchführbar war. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
C	39.68	39.25	38.71 pCt.
H	2.68	2.62	2.54 »
Br	51.14	—	51.61 »

Diese Ergebnisse bei den Bromderivaten des Chinolinmethyljodids liessen es wünschenswerth erscheinen, auch das von Williams dargestellte[1]) Chinolinmethyljodid selbst in gleicher Richtung nochmals zu untersuchen. Man erhält die Verbindung sehr leicht, wenn man berechnete Mengen von Chinolin und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit sich selbst überlässt; schon nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung des Additionsproduktes, wobei sich die Masse nach und nach so stark erhitzt, dass die zu Anfang entstandenen Krystallkrusten zu einem dicken, braunrothen Oel zusammenschmelzen. Nach dem Erkalten wird der krystallinisch erstarrte Rohrinhalt mit Aether abgewaschen und aus Wasser oder besser aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise das Chinolinmethyljodid in grossen, durchsichtigen, schwefelgelben Krystallen, die bei 72° schmelzen.

Behandelt man die wässrige Lösung des Jodids mit frisch gefälltem, feuchten Silberoxyd, so erhält man, wie schon Williams angiebt, eine stark alkalische Lösung, die sich rasch roth färbt, dann trüb wird und allmählich einen flockigen, gelbroth gefärbten Niederschlag absetzt, der um so rascher entsteht, je concentrirter die Lösung war.

Diese alkalische Flüssigkeit absorbirt aus der Luft rasch Kohlensäure; wenn man dieselbe sofort nach der Darstellung in ein Gefäss filtrirt, in das gleichzeitig Kohlendioxyd eingeleitet wird, so tritt weder Rothfärbung noch ein Niederschlag auf. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad färbt sich die Lösung jedoch sehr bald; bedeutend weniger ist dies der Fall, wenn man sie im Vacuum verdunstet, wobei schliesslich eine braungefärbte, krystallinische Masse hinterbleibt, die beim Behandeln mit Salzsäure lebhaft Kohlensäure entwickelt, bis jetzt aber noch nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten werden konnte.

Für das dem Chinolinmethyljodid analoge Benzylchinolinchlorid nehmen nun die HH. Claus und Himmelmann an, dass unter dem Einfluss von Silberoxyd eine Abspaltung von Salzsäure in der Art erfolgt, dass eine neue Base, ein Benzylchinolin, $C_9H_6(C_7H_7)N$, entsteht, bei dem also ein Wasserstoffatom des Chinolins, am einfachsten in der dem Stickstoff benachbarten Methylgruppe, durch den Benzylrest ersetzt ist. Aus dem Chinolinmethyljodid müsste nun genau ebenso ein Methylchinolin, $C_9H_6(CH_3)N$, entstehen; die Eigenschaften der durch Silberoxyd aus diesem Jodid erhaltenen Base entsprechen nun aber ganz und gar nicht denen eines Methylchinolins, das Analogien zu Folge doch eine schwächere Base sein müsste als das Chinolin selbst. Nun

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. 69, 359.

reagirt aber die Methylbase bedeutend stärker alkalisch als Chinolin, ist in Wasser leicht löslich, während Chinolin sich darin nur wenig löst und sein Methylderivat sicher auch nicht leichter löslich wäre, und dann absorbirt die Base Kohlensäure so lebhaft, wie ein quaternäres Ammoniumhydroxyd, während das Chinolin sich weder bei Gegenwart von Wasser noch in verdünnter alkoholischer Lösung mit Kohlensäure zu vereinigen vermag.

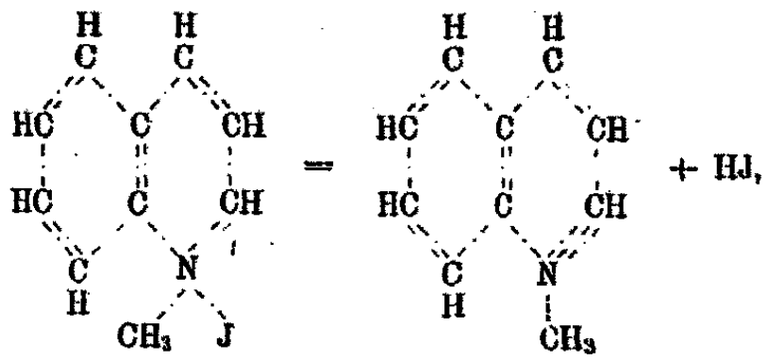
Auch das Verhalten der Base gegen Brom macht es wahrscheinlich, dass man es in der alkalischen Lösung mit einem, den quaternären Ammoniumhydroxyden nahestehenden Körper zu thun hat. Fügt man Bromwasser zu einer frisch bereiteten Lösung der Methylbase, so wird das Brom leicht aufgenommen [1]) und es tritt so lange Entfärbung ein, bis einem rohen Versuch zufolge auf 2 Moleküle des durch Zersetzen mit Silberoxyd in die Base verwandelten Chinolinmethyljodids etwa 1 Molekül Brom zugesetzt ist; wird weiter Brom zugefügt, so trübt sich die vorher klare, fast farblose, neutral reagirende Lösung unter Ausscheidung gelbbrauner, harziger Flocken. Dass das Brom nicht substituirend auf die Base gewirkt hat, geht einmal aus der neutralen Reaktion der Lösung hervor, wurde aber auch direkt durch Ausfällen derselben mit Pikrinsäure festgestellt; der so entstehende Niederschlag lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und bildet dann feine, gelbe Nadeln, die völlig frei von Brom sind und bei 163—164° schmelzen. Ein in gleicher Weise aus Chinolinmethyljodid direkt dargestelltes Pikrat zeigte den Schmelzpunkt 164 bis 165°. Die Zusammensetzung der Verbindung entspricht der Formel $C_9H_7N<^{CH_3}_{O}.C_6H_2(NO_2)_3$, wie aus der Analyse der Verbindung hervorging.

	Gefunden	Berechnet
C	51.69	51.61 pCt.
H	3.44	3.22 »

Die Bildung dieses bromfreien Pikrinsalzes beweist ferner, dass die Einwirkung des Silberoxyds auf Chinolinmethyljodid sich auch nicht auf eine, von mir zu Anfang vermuthete Abspaltung von Jodwasserstoff zurückführen lässt, die in der Weise hätte verlaufen können, dass sich das neben Methyl an den Stickstoff angelagerte Jodatom zusammen mit dem Wasserstoff der benachbarten Methylgruppe abspaltet, entsprechend dem Schema:

---

[1]) Aehnlich verhält sich auch Jod



denn in diesem Falle hätte durch Anlagerung von Brom ein Orthomonobromchinolinmethylbromid, $C_9H_6BrN<^{CH_3}_{Br}$ entstehen müssen.

Da die in der Lösung vorhandene Base wahrscheinlich das Chinolinmethylhydroxyd ist, so verläuft die Einwirkung des Broms voraussichtlich nach der Gleichung:

$$2\,C_9H_7<^{CH_3}_{OH} + Br_2 = C_9H_7N<^{CH_3}_{Br} + C_9H_7N<^{CH_3}_{OBr} + H_2O$$

und in der That verhält sich die alkalische Flüssigkeit während kurzer Zeit ähnlich wie eine verdünnte Lösung von unterbromigsaurem Alkali. Bei Zusatz von Salzsäure giebt sie die gleiche gelbbraune Trübung wie durch einen Ueberschuss an Bromwasser; fügt man Jodkalium und dann etwas Säure zu, so entsteht ein kermesbrauner Niederschlag, wahrscheinlich ein Chinolinmethylperjodid. Beim Versetzen mit Indiglösung trat zwar keine völlige Entfärbung ein; doch erschien dieselbe nach gelindem Erwärmen mit der Lösung bedeutend heller und mehr grünlich gefärbt. Wurde die Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge und etwas Alkohol versetzt und nach mehrständigem Stehen destillirt, so trat beim Behandeln des Destillats mit einer Spur Anilin und festem Kali zwar schwach, aber ganz deutlich der Geruch nach Phenylcarbylamin auf; es hatten sich somit bei der Einwirkung des unterbromigsauren Salzes auf den Alkohol Spuren von Bromoform gebildet.

Da jedoch Reaktionen, wie die Ueberführung von Manganoxydul in Superoxyd ausgeschlossen waren, weil sich die Base, wie aus der eintretenden Verharzung hervorgeht, leichter zu oxydiren scheint als das Manganoxydul, so liess sich das Vorhandensein von unterbromiger Säure nur wahrscheinlich machen, nicht aber definitiv nachweisen.

Versetzt man eine verdünnte, wässrige Lösung des Chinolinmethyljodids, der man zweckmässig etwas Alkohol zufügt, mit einem geringen Ueberschuss von Natronlauge, so entfärbt sich die anfangs gelbe Lösung sofort, aber erst nach einiger Zeit tritt Trübung und nach mehrstündigem Stehen ein flockiger, weisser oder gewöhnlich röthlich gefärbter Niederschlag auf, dessen Menge während einiger Tage noch zunimmt. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet dieser Niederschlag ein amorphes, gelblich weisses, in Wasser unlös-

liches Pulver; in Alkohol und namentlich in Aether ist es sehr leicht löslich, in letzterem jedoch stets unter Hinterlassung einer geringen Menge eines rothgefärbten Harzes. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich die Verbindung in krystallinischen Krusten aus, die sich aber beim Trocknen stets roth färben. Auch mit den Wasserdämpfen scheint die Verbindung flüchtig zu sein; die Dämpfe zeigen den von William's [1]) und bei der Untersuchung ähnlicher Derivate von v. Babo [2]) beobachteten, heftig reizenden Geruch.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liess sich nicht feststellen, weil sie schon unter 50° zu einem rothbraunen Harz zusammensintert, ohne jedoch vollständig zu schmelzen.

Der Körper muss, dem Verhalten des Monobromchinolins entsprechend, ein Chinolinmethyloxyd sein, doch liess sich bei der Unbeständigkeit der Verbindung nur ein angenähertes Resultat hinsichtlich seiner Zusammensetzung erwarten. Sechs Analysen gaben bei Produkten von verschiedenen Darstellungen her zwischen 79.61 und 80.18 pCt. C und 6.7 bis 7.02 pCt. H; nun berechnet sich aber für Chinolinmethyloxyd C = 78.96, H = 6.57, während ein Methylchinolin, $C_9H_6(CH_3)N$, 83.91 pCt. C und 6.29 pCt. H erfordern würde.

Die Verbindung ist daher offenbar ein Chinolinmethyloxyd, das sich genau wie beim Monobromchinolin durch Abspaltung von Wasser aus dem zu Anfang in der Lösung vorhandenen Hydroxyd gebildet hat. Der bei der Analyse gefundene höhere Kohlenstoffgehalt ist wohl auf Rechnung des beim Lösen in Aether hinterbleibenden rothen Harzes zu setzen.

Durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure lässt sich dieses Oxyd in das Jodid zurückverwandeln, dessen Schmelzpunkt zuerst bei 68° gefunden wurde, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aber auf 71 bis 72° stieg. Durch Auflösen in verdünnter Salzsäure erhält man das entsprechende Chlorid, dessen Platindoppelsalz der Analyse zufolge der Formel $(C_9H_7NCH_3)_2PtCl_6$ entspricht:

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.22	28.26 pCt.

Auch noch auf anderem Wege war es möglich, eine Bestätigung der Annahme beizubringen, dass sich bei der Addition der Halogenalkyle zu Chinolin oder dessen Derivaten sowohl das Halogenatom wie das Alkoholradikal an den Stickstoff anlagern.

Nicht nur das Chinolin und basische Derivate desselben, wie die beiden Bromchinoline vermögen sich mit Jodmethyl zu vereinigen, sondern auch die Chinolincarbonsäuren und ihre Ester und, wie aus

[1]) Journ. f. pr. Chem. 69, 360.
[2]) Ebend. 72, 80.

einigen vorläufigen Versuchen hervorgeht, wahrscheinlich auch der Ester der Chinolinsulfosäure bilden solche Additionsprodukte.

Unter diesen Derivaten zeigt namentlich das Chinolincarbonsäuremethyljodid beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd ein sehr charakteristisches Verhalten.

Die zu diesen Versuchen verwendete Chinolinbenzcarbonsäure stellte ich mir auf dem neulich von Bedall und Fischer[1]) angegebenen Wege dar durch Verseifen des bei der Destillation von Chinolinsulfosaurem Natrium mit Cyankalium entstehenden Cyanids, und gelangte bei dieser Gelegenheit zu einem Resultat, das den genannten Herren, die ihre Versuche mit dem durch Umkrystallisiren gereinigten Cyanid durchgeführt haben, entgangen zu sein scheint. Benutzt man zum Verseifen unmittelbar das rohe Cyanchinolin, aus dem durch Behandeln mit Wasser und verdünnter Weinsäurelösung nur die anhängenden Salze und freies Chinolin entfernt sind, so erhält man nicht nur eine, sondern zwei Chinolinbenzcarbonsäuren, von denen die eine von Bedall und Fischer[2]) beschriebene über 360° schmilzt, in Wasser und Alkohol schwer löslich ist und als identisch mit der von Schlosser und Skraup[3]) aus Metaamidobenzoësäure erhaltenen erkannt worden ist. Die zweite Säure ist in Wasser und Alkohol bedeutend leichter löslich; sie schmilzt bei 185 — 186° und scheint darnach mit der von Schlosser und Skraup aus Orthoamidobenzoësäure erhaltenen identisch zu sein.

Die Versuche, welche ich unternommen habe, um festzustellen, ob bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chinolin zwei isomere Sulfosäuren entstehen, oder ob eine und dieselbe Säure bei der Destillation mit Cyankalium zwei isomere Cyanide liefert, von denen das zweite wie es scheint flüssig ist oder doch niedrig schmilzt, sind bis jetzt noch nicht zum Abschluss gelangt.

Da nach den Angaben von Schlosser und Skraup[4]) die hochschmelzende *m*-Chinolinbenzcarbonsäure mit Salzsäure eine viel unbeständigere Verbindung liefert als die *o*-Chinolinbenzcarbonsäure, so ging ich bei meinen Versuchen von letzterer aus.

Erhitzt man die Säure mit Alkohol und einem geringen Ueberschuss an Jodmethyl einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so entsteht eine gelbbraune Lösung, aus der sich beim Verdunsten oder nach dem Zusatz von Aether feine, goldgelbe Nadeln

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2574.
[2]) Diese Berichte XIV, 2574.
[3]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. LXXXIV, II, 473.
[4]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. LXXXIV, II, 483.

ausscheiden, die einer Jodbestimmung zufolge aus einem Additionsprodukt von der Formel $C_9H_6(CO.OH)N<^{CH_3}_{J}$ bestehen.

	Gefunden	Berechnet
J	40.26	40.32 pCt.

Zersetzt man eine verdünnte wässrige oder alkoholische Lösung dieses Jodids mit einer gerade genügenden Menge feuchten Silberoxyds, so erhält man ein jod- und silberfreies Filtrat, welches beim Verdunsten einen schwach roth gefärbten, krystallinischen Rückstand hinterlässt, der beim Versuch, ihn im Röhrchen zu schmelzen, zu einem rothen Harz zusammensintert.

Dampft man die wässrige Lösung dieses Körpers direkt auf dem Wasserbade auf ein geringes Volum ein, so scheiden sich beim Erkalten völlig farblose, feine, weisse Nadeln aus, die ihrem Schmelzpunkt 185 — 186° und den analytischen Daten zufolge aus der beim Erhitzen zurückgebildeten *o*-Chinolinbenzcarbonsäure bestehen:

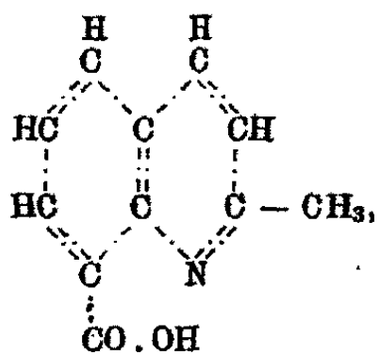
	Gefunden	Berechnet
C	69.14	69.36 pCt.
H	4.24	4.04 »

Das aus der salzsauren Lösung der Säure ausgefällte, orangegelbe, krystallinische Platindoppelsalz entspricht der Formel

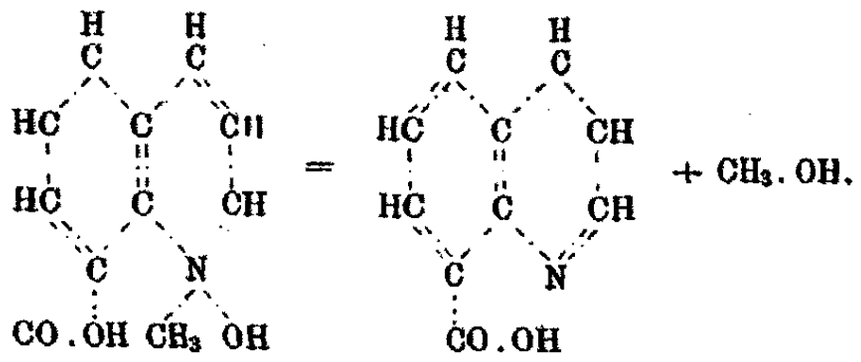
$$[C_9H_6(CO.OH)NHCl]_2PtCl_4.$$

	Gefunden	Berechnet
Pt	26.00	26.02 pCt.

Aus dieser so leicht durchführbaren Abspaltung der Methylgruppe geht nun unmittelbar hervor, dass sie bei der Einwirkung des Silberoxyds auf das Jodid nicht an die Stelle von Wasserstoff in die dem Stickstoff benachbarte Methylgruppe eingetreten sein kann, denn eine Methylchinolinbenzcarbonsäure von der Formel



welche im Falle einer Wanderung die Methylgruppe im Pyridinkern enthält, würde diese sicher bei Wasserbadtemperatur nicht abspalten, während dieses Verhalten durchaus nichts Befremdendes hat, wenn diese Gruppe neben Hydroxyl oder Sauerstoff an das Stickstoffatom der Säure gebunden ist:



Die Untersuchung der bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Jodide der Chinolinbenzcarbonsäure und ihre Ester entstehenden interessanten Verbindungen habe ich bis jetzt noch nicht zu einem befriedigenden Abschluss bringen können, weil die Beschaffung grösserer Mengen des dazu erforderlichen Materials immerhin mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. L. Czimatis für seine werthvolle Unterstützung bei der Durchführung dieser Versuche auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Aachen, im Januar 1882.

---

40. L. Gleichmann: Ueber das Verhalten von Dimethylphenylphosphin gegen Aethylenbromid.

[Mittheilung aus dem organ. Laborat. der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 27. Januar.)

Nach den classischen Untersuchungen von A. W. Hofmann über die Phosphorbasen der Fettreihe war es zu erwarten, dass sich die tertiären aromatischen Phosphine wie das Triäthylphosphin direkt mit Aethylenbromid vereinigen würden. Es hat sich dies auch bei dem Dimethylphenylphosphin ergeben, während das Diäthylphenylphosphin nur noch sehr träge mit dem Aethylenbromid reagirt und wie es scheint nur ölige, nicht mehr oder doch nur sehr schwer krystallisirbare Körper bildet.

Vermischt man Dimethylphenylphosphin und Aethylenbromid zu gleichen Molekülen, so erstarrt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, beim Erwärmen sogleich zu einem harten Krystallkuchen, der mit Aether gewaschen und aus Alkohol einigemal umkrystallisirt wurde. Die Analyse ergab die Zusammensetzung

$$C_6H_5P(CH_3)_2,\ C_2H_4Br_2$$

	Berechnet	Gefunden
C	36.81	36.90 pCt.
H	4.60	4.60 »
Br	49.08	48.96 »

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

Es hatte sich also wie zu erwarten das Bromäthyldimethylphenylphosphoniumbromid

$$\begin{matrix} C_2H_4Br \\ \vdots \\ P\,C_6H_5(CH_3)_2 \\ \vdots \\ Br \end{matrix}$$

gebildet. Diphosphoniumbromid war nur in sehr geringer Menge entstanden und lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht entfernen. Die Verbindung bildet farblose, tafelförmige Krystalle, schmilzt bei 173° und ist in heissem Alkohol und Wasser sehr leicht, etwas schwerer in kaltem Alkohol löslich. 100 Theile des letzteren lösen bei 18° 35.4 Theile des Salzes. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Aether, so scheidet sich das Salz in dünnen Blättchen aus. Durch salpetersaures Silber wird aus der Lösung des Salzes gerade die Hälfte des Broms, durch Silberoxyd alles Brom ausgefällt. Mit Platinchlorid entsteht ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Platindoppelsalz als gelbrothes Krystallpulver von der Zusammensetzung $[C_6H_5P(CH_3)_2, C_2H_4Br_2]_2PtCl_4$. Brom vereinigt sich direkt mit der Verbindung, indem ein gelbrothes Krystallpulver

$$C_6H_5P(CH_3)_2, C_2H_4Br_2 + 2Br_2$$

entsteht, das an der Luft beim Erwärmen alles Brom wieder verliert.

Ein Aethylentetramethyldiphenylphosphoniumbromid

$$\left[C_2H_4\begin{matrix} C_6H_5P(CH_3)_2 \\ C_6H_5P(CH_3)_2 \end{matrix}\right]Br_2$$

entsteht leicht, wenn man eine concentrirte alkoholische Lösung der vorhergehenden Verbindung mit Dimethylphenylphosphin versetzt. Es scheidet sich sogleich als krystallinisches Pulver aus, da es in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist. 100 Theile Alkohol lösen bei 21° nur 2 Theile des Salzes. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	46.55	46.56 pCt.
H	5.60	5.78 »
Br	34.49	34.71 »

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 300°. Salpetersaures Silber fällt alles Brom, Platinchlorid ein tiefrothes, in Wasser fast unlösliches Doppelsalz.

Das Diphosphoniumbromid addirt leicht Brom. Leitet man Bromdämpfe (mit Hülfe von Kohlensäure) über das gelöste Salz und verdrängt den Ueberschuss von Brom durch Kohlensäure, so erhält man ein rothes Pulver, das auf ein Molekül Diphosphoniumbromid 5 Moleküle Brom addirt enthält. Beim Erhitzen mit Eisessig geht es unter Verlust von Brom in Lösung und beim Erkalten krystallisirt ein gelbes Bromadditionsprodukt in schönen Nadeln aus, welches die Zusammen-

setzung $[C_6H_5P(CH_3)_2]_2C_2H_4Br_2 + 2Br_2$ besitzt. Diese Verbindung schmilzt bei 171°, ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft beständig, verliert aber beim Erwärmen allmälig alles Brom. In dasselbe Produkt geht die rothe Verbindung mit 5 Molekülen Brom beim Liegen an der Luft über. Im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser erhitzt, erleidet es auch bei 200° keine Veränderung.

Mit der Untersuchung der Derivate der Mono- und Diphosphoniumverbindung bin ich beschäftigt.

Aachen, Januar 1882.

---

41. Henry E. Armstrong: Untersuchungen über die Substitutionsgesetze in der Naphtalenreihe[1]).

(Eingegangen am 15. August 1881.)

In der Absicht, weitere Beiträge zur Kenntniss der immerhin sehr unvollständig erforschten Substitutionsgesetze in der Naphtalenreihe zu liefern, habe ich vor ungefähr einem Jahre eine Reihe von Versuchen begonnen, welche die Untersuchung besonders einiger β-Verbindungen

---

[1]) In dieser Mittheilung erlaube ich mir, die gebräuchlichen Ausdrücke Benzol und Naphtalin in Benzen und Naphtalen umzuändern, und möchte ich die Aufmerksamkeit meiner deutschen Collegen besonders darauf lenken. Die hiesige chemische Gesellschaft hat vor mehreren Jahren einige Regeln aufgestellt, welche von den Berichterstattern der Redaktion der Referate für das Journal der Gesellschaft benutzt werden sollten, und wurde beschlossen, alle Kohlenwasserstoffe, welche nicht der Paraffinreihe angehören, durch Namen zu bezeichnen, deren Endsilbe ene sei; und allen Alkoholen, sowie Carbinolen als Phenolen Namen beizulegen, welche die Endsilbe ol besitzen. Es wäre höchst wünschenswerh, dass eine solche Bestimmung auch seitens der deutschen chemischen Gesellschaft getroffen werden könnte.

Auf die Verwirrung, welche in der chemischen Literatur dadurch entsteht, dass man z. B. einmal Aethylen, Anthracen, Phenanthren u. s. w., das andere Mal aber Benzol, Toluol und Naphtalin schreibt, und dass man Verbindungen der verschiedensten Art, wie Furfurol, Anisol, Phenol, Indol, Carbazol, alle durch Namen bezeichnet, welchen die Endsilbe ol gemein ist, braucht wohl kaum aufmerksam gemacht zu werden. Um noch ein Beispiel zu geben, erlaube ich mir, aus der letzten schönen Abhandlung des Hrn. Ladenburg (diese Berichte XIV, 2403) Folgendes zu entnehmen: »Hr. Ladenburg sagt: In meiner ersten Abhandlung ... habe ich gezeigt, dass ... das Dimethyltropin in ... zwei stickstofffreie Körper von den Formeln $C_7H_{10}O$ und C_7H_8 zerlegt werden kann. Ich hatte übrigens früher versäumt, für diese neuen Körper Namen einzuführen. Ich hole dieses nach, indem ich das sauerstoffhaltige Oel, $C_7H_{10}O$, Tropilen, und den Kohlenwasserstoff, C_7H_8, Tropi-

bezweckte. Ueber einen Theil der Untersuchung habe ich schon vorläufig berichtet (Chemical Society's Transactions 1881, S. 133; diese Berichte XIV, 1286). Um meinen Mitarbeitern die Gelegenheit zur weiteren Ausführung und namentlich zur Vollendung ihrer Arbeiten möglichst zu sichern, möchte ich einige der Hauptresultate unserer neueren Versuche schon jetzt der Oeffentlichkeit übergeben.

Ueber die Sulfonirung des Betanaphtols.

Um Betanaphtolsulfonsäure oder Betanaphtol-β-Sulfonsäure, wie ich sie künftig nennen will, darzustellen, soll man, nach Schaeffer, Betanaphtol mit dem doppelten Gewichte Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmen, bis vollständige Lösung eingetreten ist; wenn das Produkt in das Calciumsalz übergeführt wird, so erhält man dieses sogleich in Gestalt schöner, glänzender Schuppen, oft von beträchtlicher Grösse. Insofern aber, als die Molekulargewichte des Betanaphtols und der Schwefelsäure im Verhältniss von 144:98 zu einander stehen, so wendet man, wenn nach Schaeffer's Angaben

---

liden benenne.« Gesetzt, man höre zum ersten Male, Hr. Ladenburg habe zwei interessante neue Verbindungen, Tropilen und Tropiliden, aus dem Tropin erhalten, und dass die Formeln dieser neuen Verbindungen nicht mitgetheilt worden seien: so würde man sich nicht die geringste Vorstellung von der Natur dieser Körper bilden können.

Ich behalte mir vor, diese Nomenklaturfrage bei einer anderen Gelegenheit eingehend zu behandeln.

H. E. Armstrong.

London Institution, 26. November 1881.

Die Publications-Commission hält es für ihre Pflicht, der Note des Hrn. Armstrong noch einige Worte hinzufügen zu sollen, welche den Grund des verspäteten Abdrucks der bereits im August vorigen Jahres eingelaufenen Mittheilung darlegen. In der ursprünglich eingesendeten Abhandlung hatte Hr. Armstrong eine Reihe in Deutschland allgemein gebräuchlicher Namen von organischen Verbindungen durch neue Bezeichnungen ersetzt, ohne dieses Vorgehen des Näheren zu motiviren. Die Publications-Commission glaubte, angesichts der bereits entstandenen, unliebsamen Verwirrung in der chemischen Nomenklatur sich mit diesen Namensveränderungen nicht ohne Weiteres einverstanden erklären zu dürfen und hat daher Anstand genommen, dem Verlangen des Hrn. Armstrong Folge zu geben. Es wurde ein Meinungsaustausch zwischen beiden Theilen herbeigeführt, welcher gar nicht fehlen konnte, eine Verständigung zu erzielen. Nach der im Vorstehenden abgedruckten Darlegung der Gründe, welche Hrn. Armstrong eine Aenderung der gebräuchlichen Namen wünschenswerth erscheinen lassen, steht der Veröffentlichung der Abhandlung in der von Hrn. Armstrong beanspruchten Form kein Hinderniss mehr im Wege. Die Publications-Commission.

gearbeitet wird, einen beträchtlichen Ueberschuss der Säure an. Daher schien es geboten, zu versuchen, ob nicht eine geringere Menge der Säure ausreichen würde. Versuche, welche von Hrn. Stallard angestellt worden sind, haben denn auch gezeigt, dass sich beinahe die vollständige Ueberführung des Betanaphtols in Sulfosäure schon durch Anwendung der theoretischen Menge Schwefelsäure erreichen lässt; aber es gelingt nie, unter diesen Umständen das Calciumsalz in den für das reine Salz charakteristischen, glänzenden Schuppen krystallisirt zu erhalten.

Diese Beobachtung hat uns veranlasst, die Einwirkung der Schwefelsäure auf Betanaphtol unter verschiedenen Bedingungen etwas näher zu verfolgen, da sie auf Bildung isomerer Säuren hindeuten liess. Es hat sich herausgestellt, dass, wenn man Betanaphtol in überschüssiger Schwefelsäure unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung auflöst, ein Produkt erhalten wird, welches, obschon derselben Zusammensetzung wie die Betanaphtol-β-Sulfonsäure, doch durchaus verschiedene Eigenschaften besitzt. Das daraus dargestellte Kaliumsalz löst sich in Wasser, besonders heissem, sehr leicht auf; aus der concentrirten Lösung scheidet es sich in Gestalt kleiner Schuppen aus, welche nur schwer von weisser Farbe gewonnen werden. Wird es nur kurze Zeit mit Salzsäure gekocht, so spaltet es sich gerade auf in Betanaphtol und Kaliumhydrosulfat. Lässt man auf seine wässerige Lösung Brom einwirken, so bildet sich dasselbe Monobrombetanaphtol (Schmelzp. 84°), welches durch Behandlung des Betanaphtols mit Brom gewonnen wird. Erwärmt man es mit verdünnter Schwefelsäure, so wird das schon 1870 von Wallach und Wichelhaus beschriebene Dinitrobetanaphtol gebildet. Das trockne Salz zersetzt sich schon bei 100°. Diese Säure soll später ausführlich beschrieben werden.

Nachdem wir diese Beobachtung gemacht hatten, erfuhr ich durch die gefällige Mittheilung des Hrn. Dixon in Glasgow, dass dieselbe Verbindung schon durch Hrn. Rumpff entdeckt worden sei und dass er die Darstellungsmethode der Säure, sowie deren Anwendung in der Farbentechnik im März dieses Jahres patentirt habe. Hr. Rumpff hat sie, wie ich glaube, als eine isomere Betanaphtolsulfosäure beschrieben. Auch wir sind längere Zeit derselben Meinung gewesen, aber allmählich hat sich die Ansicht aufgedrängt, dass uns in der Wirklichkeit keine Sulfosäure, sondern ein Betanaphtylsulfat in die Hände gefallen sei. Diese Ansicht stieg zur Gewissheit, als es uns gelang, unter den Produkten der Einwirkung der Schwefelsäure auf Betanaphtol bei niedriger Temperatur noch eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{10}H_8SO_4$ zu finden, welche unzweifelhaft eine Sulfosäure ist, sich aber von der isomeren β-Sulfosäure, sowie von dem eben beschriebenen Sulfat, durch sein Verhalten gegen Brom und Salpetersäure scharf unterscheiden lässt; die Salze dieser Säure lösen sich,

wie es scheint, durchgehends viel leichter in Wasser auf wie diejenigen der β-Säure.

Auffällig ist das Verhalten des Betanaphtylkaliumsulfats gegen Brom im Vergleich mit seinem Verhalten gegen Salpetersäure. Noch ehe wir erkannten, dass wir es mit einem Sulfat zu thun hatten, haben wir folgenden Versuch zur Erklärung der Einwirkung der Salpetersäure gemacht. Eine verdünnte Lösung des Kaliumsalzes wurde mit Salpetersäure im Verhältniss von einem Molekül zu einem Molekül versetzt und die Lösung durch gelindes Erwärmen allmählich eingedampft. Erst nach längerer Zeit fand auf einmal eine heftige Einwirkung statt und schied sich eine harzartige Masse ab, aber Dinitronaphtol wurde nur spurenweise gebildet. Kurz vor dem Eintreten der Einwirkung war eine Probe herausgenommen worden und wurde bemerkt, dass die Lösung nicht im geringsten gelb gefärbt worden war. Hieraus lässt sich wohl schliessen, dass kein Nitrosulfat gebildet wird, sondern dass bei einer bestimmten Concentration der Säurelösung das Betanaphtol abgespalten und darauf sofort nitrirt wird. Die Bildung eines Di- statt eines Mononitronaphtols kann nur daher rühren, dass sich das Mononitronaphtol sehr leicht weiter nitriren lässt. Um diese Ansicht zu prüfen, haben wir Nitrosonaphtol bei gelinder Wärme mit Salpetersäure von ungefähr derselben Verdünnung digerirt, welche zur Zersetzung des Sulfats angewandt wurde; wie erwartet, wurde es in das bei 197° schmelzende Dinitrobetanaphtol übergeführt.

Als das Betanaphtylkaliumsulfat mit Fünffachchlorphosphor (1 Molekül zu 3 Molekülen) erhitzt und das Produkt nachher im Dampfstrome destillirt wurde, ging mit den Wasserdämpfen ein Oel über und es schied sich aus dem Destillate eine kleine Menge glänzender Schuppen. Das Oel erstarrte beim Abkühlen gegen 0°; beim Ausbreiten der festen Masse auf Fliesspapier fing sie aber an zu schmelzen. Dieses Oel enthielt 32.3 pCt. Chlor. Der Schmelzpunkt der Schuppen wurde bei 59° gefunden und enthielt dieses Produkt eine dem Monochlornaphtalen entsprechende Menge Chlor. Wahrscheinlich hatte sich ein Gemenge von β-Chlornaphtalen mit der bisher unbekannten 1 : 2 Modification des Dichlornaphtalens gebildet.

Alle Versuche zur Bildung des β-Naphtochinons durch Oxydation des Betanaphtylkaliumsulfats sind fehlgeschlagen.

Eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung des Sulfonylhydroxychlorids, $ClSO_2.OH$, wobei ich von Hrn. Graham unterstützt worden bin, haben einige bemerkenswerthe Resultate geliefert.

Lässt man 1 Molekül des Chlorids auf 1 Molekül in Schwefelkohlenstoff gelösten Betanaphtols einwirken, so bildet sich ausschliesslich das Beta-

naphtylhydrosulfat, $C_{10}H_7.O.SO_3H$. Destillirt man den Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade ab, statt ihn einfach abzugiessen, und erhitzt man den Rückstand noch eine Zeit lang, so findet vollständige oder beinahe vollständige Umlagerung des Sulfats in die isomere Betanaphtol-β-Sulfosäure statt.

Wendet man 2 Moleküle des Chlorids auf 1 Molekül Betanaphtol an, so bildet sich eine Verbindung, welche wohl nach der Formel $C_{10}H_6(SO_3H)O.SO_3H$ zusammengesetzt und mit den zwei von Griess beschriebenen Betanaphtoldisulfosäuren isomerisch ist. Es liefert dieses Produkt ein Baryumsalz, welches in schönen, harten Prismen von beträchtlicher Grösse krystallisirt erhalten werden kann. Einmal abgeschieden, lässt sich dieses Salz nur äusserst schwer in Wasser auflösen. Wird seine Lösung mit Salpetersäure erwärmt, so tritt schnell eine Fällung eines sehr schwer löslichen Nitroderivats ein. Das entsprechende Kaliumsalz krystallisirt auch sehr schön, ist aber sehr leicht löslich in Wasser; wird es mit Brom behandelt, so bildet sich das schon früher von uns beschriebene brombetanaphtol-β-sulfosaure Kalium. Keins von diesen beiden Salzen wird durch Kochen mit Salzsäure zersetzt.

Weiteres über die Einwirkung des Sulfonylhydroxychlorids auf Betanaphtol und mehrere andere Phenole und Phenolderivate soll später mitgetheilt werden.

Ueber die Sulfonirung des Naphtalens.

Aus anderswo entwickelten Gründen habe ich es für rathsam gehalten, die Arbeit von Ebert und Merz über Naphtalendisulfosäuren zu wiederholen. Hierbei habe ich mich wiederum der Hülfe des Hrn. Graham zu erfreuen gehabt. Was die Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphthalen bei 180° betrifft, so stehen unsere Beobachtungen mit denen von Ebert und Merz im Einklange, nur wollte es uns nicht gelingen, eine relativ so grosse Menge der sogenannten β-Disulfosäure zu erhalten. Zu bemerken ist noch, dass wir das Chlorid der α-Disulfosäure aus Benzen umkrystallisirt haben und dass wir es immer in Gestalt grosser, dicker, klarer Prismen (Schmelzp. 162°), welche nie trübe geworden sind, erhalten haben.

Aus dem Produkte der Einwirkung bei 160° haben wir ausser den zwei von Ebert und Merz beschriebenen α- und β-Disulfosäuren in den letzten Mutterlaugen noch eine dritte Säure gefunden. Das Chlorid dieser Säure bildet, aus Benzen umkrystallisirt, schöne, kleine Prismen vom Schmelzp. 125°, welche zuerst ganz klar aussehen, aber nach kurzer Zeit zum grössten Theil trübe werden.

Die Chloride, welche aus den verschiedenen Fraktionen der rohen α-Disulfonsäure erhalten werden, sind gewöhnlich mehr oder minder

zähe Massen und beim Umkrystallisiren bleibt zuletzt ein zäher Rückstand. Ob dieser einer anderen Disulfosäure entspricht, ist noch zu untersuchen.

Wir haben die Beobachtungen von Cleve über die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf das α- und β-Naphtalendisulfochlorid bestätigen können. Durch Untersuchung des Dichlornaphtalens, welches aus dem bei 162° schmelzenden Disulfochlorid erhalten wird, hoffe ich Beiträge zur Kenntniss der Constitution der α-Disulfosäure zu gewinnen. Jedenfalls hat eine der Sulfongruppen die β-Stellung und ist es wahrscheinlich, dass auch die zweite eine β-Stellung hat.

Aus dem bei 125° schmelzenden Disulfochlorid haben wir durch Phosphorpentachlorid ein Produkt erhalten — wohl ein Dichlornaphtalen — welches verhältnissmässig leicht im Dampfstrome destillirbar ist und bei 59° schmilzt. Wir hatten eine zu kleine Menge, um es weiter reinigen zu können. Es entspricht dieses am nächsten dem von Cleve dargestellten o-Dichlornaphtalen, welches bei 61.5° schmelzen soll und auch unzweifelhaft eines der Chloratome in der β-Stellung hat.

Vor zehn Jahren habe ich die Einwirkung des Sulfonylhydroxychlorids auf Naphtalen geprüft und gefunden, dass sich auf diese Weise eine Disulfosäure erhalten lässt. Ich habe jetzt das Studium dieser Reaktion von Neuem aufgenommen und hat sich das interessante Resultat ergeben, dass das Hauptprodukt eine Disulfosäure ist, welche mit keiner der bisher bekannten identisch ist. Dessen Sulfochlorid scheidet sich aus Benzen in schönen, kleinen Prismen ab, welche bei 183° schmelzen. Erhitzt man dieses Chlorid mit Phosphorpentachlorid, so wird das bei 107° schmelzende γ-Dichlornaphtalen erhalten. Es entspricht also diese Säure dem α-Dinitronaphtalen.

Weiteres über die Sulfonirung des Naphtalens vermittelst Schwefelsäure, sowie des Sulfonylhydroxychlorids behalte ich einer anderen Mittheilung vor.

Ueber die Constitution der Betanaphtolderivate.

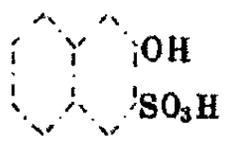
β-Naphtochinon.

In allen bisher bekannten Monoderivaten des Betanaphtols, wie Brombetanaphtol, Nitrosobetanaphtol und Betanaphtolsulfosäure kommen sowohl die Hydroxylgruppe als auch das andere Radikal auf derselben Seite der Formel zu stehen. Nun fragt sich aber, welche Stellung zur Hydroxylgruppe nimmt das Brom-, die Nitroso-, die Sulfogruppe in diesen Verbindungen ein.

Nach den allgemeinen Erfahrungen, welche bei den Phenolen gemacht worden sind, darf man wohl erwarten, dass die eintretende Gruppe in die Nähe der Hydroxylgruppe zu stellen ist und dass sie

entweder die eine α-Stellung oder die β-Stellung einnehmen wird. Nach den in der Benzenreihe gewonnenen Erfahrungen ist es wenig wahrscheinlich, dass die fernliegende zweite α-Stellung zunächst ersetzt wird.

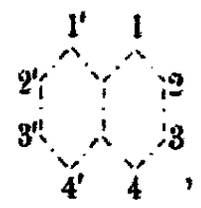
Das Verhalten der Betanaphtolsulfosäure gegen Brom lässt, wie ich glaube, nur die eine Erklärung seiner Constitution zu, welche durch folgende Formel geliefert wird



Die Resultate, welche in dieser Abhandlung mitgetheilt worden sind, haben ein neues Licht auf die Bildung der Betanaphtol-β-sulfonsäure geworfen und den Beweis geliefert, dass sie jedenfalls nicht direkt entsteht. Sonst könnte man versucht sein, den übrigen Monoderivaten des Betanaphtols kurzweg eine ähnliche Constitution wie dieser Säure zuzuschreiben.

Es ist mir gelungen, die Verschiedenheit in der Constitution der Betanaphtol-β-sulfonsäure einerseits und des Brombetanaphtols andererseits respektive des Nitrosobetanaphtols, des Amidobetanaphtols und des β-Naphtochinons auf sehr einfache Weise zu beweisen. Wird nämlich das Brombetanaphtol durch Einwirkung des Sulfonylhydroxychlorids sulfurirt, so bildet sich dieselbe Brombetanaphtol-β-sulfosäure, welche durch Bromirung der Betanaphtol-β-sulfosäure zu erhalten ist.

Wenn man die Stellungen der Naphtalenformel auf der einen Seite durch die Zahlen 1, 2, 3, 4 und die entsprechenden Stellungen auf der anderen Seite durch die Zahlen 1', 2', 3', 4', wie in der folgenden Formel ausdrückt:



so ist die Betanaphtol-β-sulfosäure ein 2:3 Derivat des Naphtalens; dagegen sind das Brombetanaphtol, das Nitrosonaphtol, das β-Naphtochinon u. s. w. 1:2 Derivate des Naphtalens.

Hinsichtlich der Constitution des β-Naphtochinons bin ich also zu derselben Ansicht wie Hr. Liebermann gekommen. Wenn aber diese Ansicht richtig ist, so muss es doch gelingen, das β-Naphtochinon auch aus dem β-Amido-α-naphtol zu erhalten, da diese Verbindung gewiss ein 1:2 Derivat des Naphtalens ist.

Auf einen Widerspruch mag hier aufmerksam gemacht werden. Meiner Ansicht nach sollte durch Ersetzung der Sulfogruppen in der Naphtalen-β-disulfosäure, welche der Betanaphtol-β-sulfosäure

entspricht, durch die Carboxylgruppen eine Säure entstehen, welche mit der Naphtolsäure identisch wäre. Nach Ebert und Merz ist dies bekanntlich nicht der Fall und es wäre also zu untersuchen, ob nicht bei der Bildung der Dicarboxylsäure aus Naphtalendisulfosäure eine Umlagerung stattfindet.

Addendum. London, den 22. Oktober.

Einige Wochen, nachdem ich die vorige Mittheilung zur Veröffentlichung übergeben hatte, gelangte ich zur Kenntniss des Inhaltes des Rumpff'schen Patentes und ersah ich alsbald, dass die von mir gefasste, in obiger Abhandlung ausgedrückte Meinung wohl eine irrige gewesen sei. Zuerst wird die Rumpff'sche Säure bei einer Temperatur gebildet, welche bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure zur vollständigen Ueberführung in damit metamere Sulfosäuren ausreichen würde. Zweitens beschreibt Hr. Rumpff ein Dinatriumsalz der Formel $C_{10}H_6(ONa).SO_3Na$, dessen Bildung aus einem Betanaphtylsulfat selbstverständlich unmöglich wäre. Zum Ueberfluss habe ich mich durch den Versuch überzeugt, dass kein solches Salz gebildet wird und hat sich sogar herausgestellt, dass das Betanaphtylnatriumsulfat, $C_{10}H_6.O.SO_3Na$, durch Eindampfen mit Natriumhydroxyd zersetzt wird.

Man gelangt also zu folgenden Schlüssen hinsichtlich der Einwirkung der Schwefelsäure auf Betanaphtol. Bei niedriger Temperatur bildet sich ein Sulfat des Betanaphtyls, und wenn unter diesen Umständen dieses Salz nicht das einzige Produkt ist (was noch zu untersuchen bleibt), so erhält man wenigstens keine Betanaphtol-β-sulfosäure.

Lässt man aber die Einwirkung bei mittlerer Temperatur stattfinden, so bildet sich ein Gemenge der Rumpff'schen (α-)Sulfosäure mit der damit isomeren Schäffer'schen (β-)Sulfosäure. Bei höherer Temperatur kann letztere sogar ausschliesslich entstehen. Wendet man statt Schwefelsäure das Sulfonylhydroxychlorid an, so bildet sich nur das Betanaphtylsulfat. Dieses Resultat dürfte theoretisch von einiger Wichtigkeit sein, weil dadurch, wie ich glaube, zum ersten Male bewiesen wird, dass ein Phenol sich gegen Schwefelsäure genau wie ein Carbinol verhalten kann..

Die Vergleichung der α- mit der β-Säure ist nach mehreren Richtungen hin mit Interesse zu verfolgen und freue ich mich, durch gütige Uebermittelung des Hrn. Dixon die Erlaubniss des Hrn. Rumpff, sie durchzuführen, erhalten zu haben, wofür ich letzterem Herrn meinen verbindlichsten Dank hier aussprechen möchte. Man darf sogar erwarten, durch Reduktion der daraus entstehenden Azofarbstoffe ein Amidonaphtol zu erhalten, welches zur Entdeckung eines dritten Naphtochinons führen kann.

---

42. O. Wallach: Zur Basenbildung aus Säureamiden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 28. Januar.)

Es ist bekannt, dass Strecker den ersten Repräsentanten der Amidine — nämlich das Acetamidin, $CH_3C\langle^{NH}_{NH_2}$, (Acediamin) — durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetamid gewann. Seitdem sind auf anderem Wege viele derselben Körperklasse angehörige Verbindungen dargestellt, ihre Bildungsweise und ihre theoretischen Beziehungen sind wiederholt zum Gegenstand der Erörterung gemacht[1]), aber niemals bisher ist untersucht worden, wie weit die zur Bildung von Acetamidin führende Reaktion verallgemeinert werden kann.

Dass die gewöhnlichen Säureamide sich in entsprechender Weise mit Salzsäure umsetzen werden, ist allerdings vorherzusagen. Wie aber verhalten sich solche Amide, in welchen Wasserstoff der Amidogruppe durch Radikale vertreten ist?

Die folgenden Versuche geben darüber Aufschluss.

Leitet man in Formanilid, das bei der Temperatur des siedenden Wassers flüssig erhalten wird, gasförmige Salzsäure ein, so wird nach einiger Zeit die Masse halb fest, löst sich in warmem Wasser leicht auf und in der Lösung befindet sich nun das salzsaure Salz einer festen Base, die mit Ammoniak in dicken, weissen Flocken gefällt wird, aus Alkoholäther in schönen, langen Nadeln krystallisirt, bei 136—137° schmilzt und sich in jeder Beziehung als mit dem von A. W. Hofmann entdeckten Diphenylformamidin (Methenyldiphenyldiamin), $HC\langle^{NC_6H_5}_{NHC_6H_5}$, identisch erweist. Die Ausbeute ist eine reichliche.

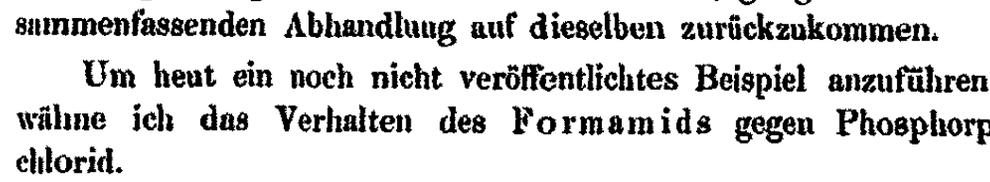
Etwas schwerer, aber ganz in demselben Sinne setzt sich Acetanilid mit Salzsäure um. Es genügt, diese Verbindung im Oelbad etwas über den Schmelzpunkt zu erhitzen und trockene Salzsäure in die geschmolzene Masse einzuleiten, um das Diphenylacetamidin, $CH_3C\langle^{NC_6H_5}_{NHC_6H_5}$, sich bilden zu sehen. — Bei einem Versuch wurde z. B. aus 10 g Acetanilid, durch welches bei 150° während einer Stunde trockene Salzsäure geleitet worden war, nach dem Erkalten, Auslaugen der Masse mit Wasser und Fällen mit Ammoniak mehr als 1 g der reinen Aethenylbase gewonnen, die durch den Schmelzpunkt und die Analyse des Platinsalzes identificirt wurde.

[1]) Vergl. diese Berichte VIII, 1575 und Ann. Chem. Pharm. 184, 121.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.71	23.57 pCt.

Es lässt sich erwarten, dass unter günstigeren Bedingungen (z. B. bei Anwendung höherer Temperatur) die Ausbeute sich erheblich steigern lässt.

Als einfachsten Ausdruck für den Verlauf des Processes kann man wohl die folgende Umsetzungsgleichung betrachten:



Der Mechanismus desselben muss natürlich complicirter aufgefasst werden.

Aus zweifach substituirten Säureamiden kann ohne tiefer gehende Zersetzung des Amids eine Bildung von Amidinen natürlich nicht stattfinden. Indess ist es nicht unwahrscheinlich, dass man aus diesen mit Hülfe der Salzsäure andere, vielleicht Sauerstoff haltige, Basen unter Umständen wird gewinnen können. (Auch bei der Einwirkung von Chlorphosphor auf Acetmethylanilid erhielt ich eine Base, deren Analyse auf einen Sauerstoffgehalt hinwies [1]).

Die interessante Thatsache, dass den Säureamiden gegenüber wasserfreie Salzsäure schon bei verhältnissmässig niederen Temperaturen in ihrer Wirkung bis zu gewissem Grade dem Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid gleich kommen kann, erklärt es nun auch ausreichend, warum in manchen Fällen der Wechselwirkung von Säureamiden mit Phosphorpentachlorid der letztere nicht immer vollständig oder zu Nebenreaktionen verbraucht wird, bei welchen besonders häufig das Auftreten von Phosphortrichlorid und von Säurechloriden sich beobachten lässt. Ich habe bereits früher auf derartige Erscheinungen hingewiesen und behalte mir vor, gelegentlich einer zusammenfassenden Abhandlung auf dieselben zurückzukommen.

Um heut ein noch nicht veröffentlichtes Beispiel anzuführen, erwähne ich das Verhalten des Formamids gegen Phosphorpentachlorid.

---

[1]) Hr. Claus beschrieb neulich (diese Berichte XIV, 2370) ein Produkt, dem er bei dem Studium der Wechselwirkung zwischen Acetdiphenylamin und Phosphorpentachlorid begegnet ist und dessen Entstehung er wohl mit Recht auf eine secundäre Wirkung der vorhandenen Salzsäure zurückführt. Die Untersuchung dieses interessanten Körpers nicht basischer Natur wird möglicher Weise klarstellen können, wie weit einfach und zweifach substituirte Säureamide sich gegen Salzsäure ähnlich verhalten. Ich stehe, da Hr. Claus weitere Mittheilungen über den Gegenstand in Aussicht gestellt hat, meinerseits gern von Versuchen nach entsprechender Richtung vorläufig zurück.

1 Molekül Phosphorpentachlorid wird von 1 Molekül Formamid nicht verbraucht und das Amid auch keineswegs, wie man erwarten sollte, glatt nach der Gleichung:

$$HCONH_2 + PCl_5 = POCl_3 + 2\,HCl + CNH$$

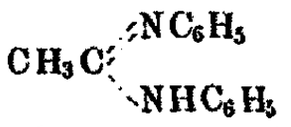
zerlegt, sondern es tritt wenig Blausäure, dafür aber Kohlenoxyd und eine ganze Reihe von anderen Produkten auf. Das Verhalten der bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids sofort entstehenden Salzsäure gegen Formamid erklärt diesen unregelmässigen Verlauf.

Leitet man nämlich in abgekühltes Formamid trocknes Salzsäuregas ein, so wird die Salzsäure lebhaft absorbirt und es entsteht ein krystallinisches Additionsprodukt; sorgt man nicht für sorgfältige Abkühlung der beim Einleiten der Salzsäure sich stark erwärmenden Masse, so tritt nach einiger Zeit eine plötzliche Reaktion ein, die unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Ausscheidung von Salmiak verläuft.

Meine Beobachtung, dass die Strecker'sche Reaktion eine ungleich weiter gehende Anwendbarkeit hat, als man bisher wusste und als sich vorhersagen liess, hat mich zu folgendem Schluss veranlasst.

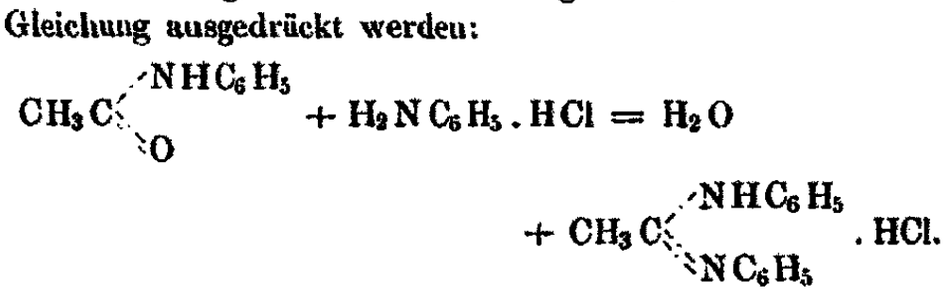
Wenn die Gegenwart der Salzsäure genügt, um z. B. Acetanilid in Diphenylacetamidin umzuwandeln, so ist es auch denkbar, dass Acetanilid beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin sich noch schneller und glatter umsetzt. In der That ist das der Fall.

Gleiche Gewichtstheile Acetanilid und Anilinchlorhydrat erhitzte ich einige Zeit an aufsteigendem Kühler und laugte nach dem Erkalten die Masse mit etwas angesäuertem Wasser aus, wobei eine fast vollständige Lösung erzielt wurde. Diese Lösung wurde mit überschüssigem Ammoniak[1]) versetzt. Es fiel alsbald das Amidin,



in dichten Flocken aus, und zwar in so reichlicher Menge, dass man wohl glauben darf, für die Darstellung dieser Base wird sich ein einfacherer Weg kaum mehr finden lassen.

Die Umsetzung, die sich hier vollzogen hat, kann natürlich durch die Gleichung ausgedrückt werden:



---

[1]) Mit Ammoniak und nicht mit Kali oder Natron, um mitgefälltes Anilin in Lösung zu halten.

Erst weitere Versuche werden lehren, ob sie wirklich so einfach verläuft.

Jedenfalls ist die letzt mitgetheilte Reaktion einer grossen Verallgemeinerung fähig und es sind durch sie für die Darstelllung von Basen neue, durch ihre Bequemlichkeit ausgezeichnete Wege angebahnt, die nach einigen interessanten Richtungen verfolgt werden sollen.

---

43. W. W. J. Nicol: Einwirkung der Hitze auf Thioformanilid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXVI.)

Auf Hrn. Prof. Hofmann's Veranlassung habe ich das Verhalten des Thioformanilids bei verschiedenen Hitzegraden untersucht. Das Ausgangsmaterial wurde durch Behandlung des Formanilids mit Phosphorpentasulfid in der Weise gewonnen, das man das Gemisch beider Substanzen erhitzte, dann mit verdünnter Natronlauge auszog und aus der Lösung durch Salzsäure das Thioformanilid ausfällte, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 137.5° schmolz. 15 g der Substanz wurden 6—7 Stunden im geschlossenen Rohr auf 180° erhalten, darnach bestand der Rohrinhalt aus einer geschmolzenen Krystallmasse neben wenig farbloser Flüssigkeit; beim Oeffnen entwich reichlich Schwefelwasserstoff. Das Reaktionsprodukt löste sich leicht und vollständig in Alkohol; versetzte man die warme Lösung mit warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung, so schieden sich nach dem Erkalten Schuppen und Platten einer neuen Verbindung neben etwas unverändertem Thioformanilid (Nadeln) ab. Durch eine wiederholte Krystallisation wurden reine Krystalle erhalten, diese mit Alkohol von 60 pCt. gewaschen und im Vacuum getrocknet. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 140°, der Erstarrungspunkt weit darunter. Die Substanz ist nahezu unlöslich in heissem Benzol und wird von heisser Natronlauge zunächst einfach aufgelöst, dann in Anilin, Ameisensäure und Schwefelwasserstoff zerlegt. Die analytischen Zahlen deuten auf die Formel $C_{14}H_{12}SN_2$:

	Gefunden	Berechnet
C	69.7	70.0 pCt.
H	5.3	5.0 »
N	11.6	11.7 »
S (aus d. Differenz)	13.4	13.3 »

Das unkrystallinische Platinsalz, $C_{14}H_{12}SN_2 . (HCl)_2 . PtCl_4$, enthielt 29.9 pCt. Platin; berechnet 29.8.

Die Bildung des Körpers ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5.NH.CSH = H_2S + C_{14}H_{12}SN_2.$$

Die Constitution der Verbindung ist unsicher, um so mehr, als die Formel des Thioformanilids selber nicht zweifellos feststeht; man kann letzteres:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N:C.SH \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N.C\left\{\begin{matrix}S\\H\end{matrix}\right.$$

formuliren.

Hofmann[1]) entscheidet sich für die erstere Formel wegen der Löslichkeit der Substanz in Alkali und ihrer Bildung aus Schwefelwasserstoff und Isocyanphenyl. Die zweite Formel stützt sich auf die Bildung des Anilids aus dem Formanilid $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}NC\left\{\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right.$ und aus dem Diphenylmethenyldiamin[2]). Je nachdem man der einen oder der anderen Anschauung huldigt, ergiebt sich für die Verbindung $C_{14}H_{12}NS_2$ eine der folgenden Constitutionen:

$$\left[\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N:C\right]_2^1 S; \qquad \begin{matrix}C_6H_5.N:C\cdots H\\ \qquad\qquad\quad >S;\\C_6H_5.N:C\cdots H\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\Big\}N\cdots C$$
$$\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\Big\}N\cdots C \quad >S.$$

Ich hoffe, diese Fragen aufklären zu können durch weitere Versuche mit dem Thiacetanilid, $C_6H_5.NH.CS.CH_3$, dessen Constitution mit Sicherheit bekannt ist.

---

44. Adolf Baeyer und Ludwig Landsberg: Ueber Synthesen mittelst des Phenylacetylens und seiner Derivate.

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

(Eingegangen am 31. Januar.)

In unserer neulichen Mittheilung[3]) haben wir einer Substanz Erwähnung gethan, die wir aus den Kupferverbindungen des Orthonitrophenylacetylens und des Acetessigesters dargestellt haben. Wir haben inzwischen einige weitere Versuche mit diesem Körper gemacht und theilen heute schon die bis jetzt erhaltenen Resultate mit, da der eine von uns verhindert ist, die Untersuchung weiter fortzusetzen.

---

[1]) Diese Berichte X, 1095; XI, 333.
[2]) Bernthsen, ibid. X, 1241.
[3]) Diese Berichte XV, 57.

Die Darstellung des Körpers geschieht auf folgende Weise. Die Kupferverbindungen des Orthonitrophenylacetylens und des Acetessigesters werden möglichst innig gemischt und nach der früher angegebenen Methode mit einer alkalischen Ferricyankaliumlösung behandelt. Nach Beendigung der Oxydation wird die Reaktionsmasse getrocknet und mit Chloroform extrahirt. Aus dem Chloroform krystallisirt beim Erkalten sowie beim weiteren Eindampfen Dinitrodiphenyldiacetylen heraus; in der letzten Mutterlauge befindet sich der neue Körper. Derselbe wird nach dem Verdunsten des Chloroforms wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt und mit Thierkohle gereinigt. Nach drei- bis viermaliger Krystallisation erhält man die Substanz rein. Dieselbe erscheint dann in gelben, mikroskopischen Nädelchen, die gewöhnlich zu Warzen vereinigt sind.

Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist eine sehr geringe. Aus je 20 g Nitrophenylacetylen und Acetessigester wurde nur $1^1/_2$ g reines Produkt erhalten. Eine etwas bessere Ausbeute scheint man zu bekommen, wenn man die beiden Substanzen zusammen in warmer wässriger Lösung mit einem Gemisch von ammoniakalischer Kupferchlorür- und Kupferchloridlösung fällt. Doch ist hierbei die zur Lösung des Nitrophenylacetylens erforderliche grosse Wassermenge sehr unbequem.

Der neue Körper ist in Chloroform leicht, in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich. Beim Erhitzen im Kapillarrohr zersetzt er sich plötzlich bei etwa 165°, ohne dabei eigentlich zu schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure und Eisenvitriol entsteht kein Indoin. Man kann vermittelst dieser Reaktion leicht die Abwesenheit von Dinitrodiphenyldiacetylen in der Substanz und somit die Reinheit derselben nachweisen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0.1408 g gaben 0.0415 g Wasser und 0.3365 g Kohlensäure
II. 0.2155 g » 16.5 ccm Stickstoff bei 731 mm B. u. 13°,

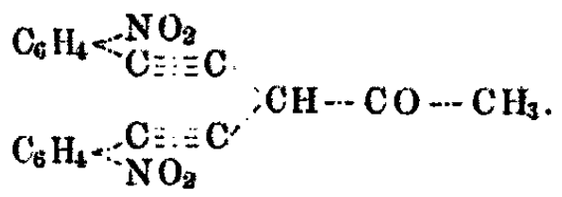
woraus sich 0.0188 g Stickstoff berechnet.

Aus diesen Daten ergeben sich 65.2 pCt. Kohlenstoff, 3.27 pCt. Wasserstoff und 8.73 pCt. Stickstoff. Die weiter unten zu diskutirende Formel $C_{19}H_{12}N_2O_5$ erfordert 65.5 pCt. Kohlenstoff, 3.4 pCt. Wasserstoff und 8.05 pCt. Stickstoff.

Wird die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure zerrieben und dazu rauchende Schwefelsäure gesetzt, so entsteht bald eine dunkelbraunrothe Lösung, aus der sich beim Eintragen in Wasser ein Körper in rothen Flocken abscheidet. Derselbe lässt sich aus Chloroform krystallisirt erhalten, löst sich auch in Alkohol und Aether leicht auf, zeigt aber grosse Neigung zum Verschmieren. Er besitzt ähnliche Eigenschaften wie die früher beschriebene, aus Orthomononitrodiphenyldiacetylen erhaltene zur Isatogengruppe gehörige Substanz. Bei der

Reduktion mit Schwefelammon konnte kein gut charakterisirtes Produkt erhalten werden. Zinkstaub entfärbt die Lösung des Körpers in Eisessig; beim Stehen an der Luft wird dieselbe indessen alsbald wieder roth gefärbt. Dagegen entsteht beim Erhitzen des Körpers mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub eine hellrothe Lösung, aus der sich beim Eintragen in Wasser ein farbloser, fester Körper abscheidet. Derselbe konnte der erhaltenen geringen Menge wegen noch nicht näher untersucht werden.

Ueber die Zusammensetzung der Substanz können wir einstweilen nur Vermuthungen aussprechen. Wahrscheinlich ist dieselbe entstanden durch Zusammentreten von einem Molekül Acetessigester mit zwei Molekülen Nitrophenylacetylen unter Abspaltung der Carboxylgruppe des Acetessigesters. Für die Ketonatur des Körpers spricht der Umstand, dass beim Behandeln desselben mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge die Entstehung einer Säure nicht zu beobachten war. Die Constitution des Körpers lässt sich vielleicht durch folgende Formel ausdrücken:



Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure müsste daraus ein Körper entstehen, der zweimal die Isatogengruppe enthält, der aber nicht im Stande ist, Indigo zu liefern, weil die beiden Isatogengruppen durch ein Kohlenstoffatom getrennt sind.

Schliesslich wollen wir noch erwähnen, dass wir eine Reihe von Versuchen angestellt haben, um aus der Silberverbindung des Orthonitrophenylacetylens durch Behandeln mit Jodäthyl ein Aethylnitrophenylacetylen zu erhalten. Dies ist indessen nicht gelungen; es wird immer Nitrophenylacetylen zurückerhalten, und es war uns nicht möglich, einen Körper von obiger Zusammensetzung nachzuweisen.

---

45. P. Foerster: Zur Identitätsfrage der Farbstoffe der chinesischen Gelbbeeren, der Kapern und der Raute mit dem Quercitrin und Quercetin.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Nachdem von Liebermann und Hörmann[1]) und Liebermann und Hamburger[2]) die Farbstoffe der persischen Gelbbeeren und des

[1]) Ann. Chem. Pharm. 196, 299,
[2]) Diese Berichte XII, 1178.

Quercitrons von Neuem eingehender untersucht waren, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebermann bereits vor längerer Zeit Versuche begonnen, welche den Zweck hatten, die schon öfter ventilirte Frage nach der Identität der in der Ueberschrift genannten Farbstoffe mit dem Quercitrin und Quercetin zu entscheiden. Diese Untersuchungen habe ich leider vor ihrer Vollendung unterbrechen müssen, ohne bisher zu ihrer Wiederaufnahme Gelegenheit gefunden zu haben. Da dieselben aber wenigstens mit Sicherheit das eine Resultat ergeben haben, dass trotz sehr grosser Aehnlichkeit eine Identität der genannten Farbstoffe mit Quercitrin und Quercetin nicht besteht, so erlaube ich mir, meine Erfahrungen hier kurz mitzutheilen.

Das Glycosid der chinesischen Gelbbeeren ist nur von Stein [1]) untersucht worden, der es für identisch mit dem Rutin der Gartenraute hielt. Nach ihm zerfällt es beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Quercetin [im Mittel seiner Versuche 47.46 pCt.] und einen unkrystallisirbaren Zucker.

Die von mir benutzten chinesischen Gelbbeeren hatten das von Stein beschriebene Aussehen. Die botanische Untersuchung, welche Hr. Prof. Garcke in Berlin auszuführen die Güte hatte, bestätigte, dass ausser Blatt- und Stieltheilen vorzugsweise die getrockneten, unentwickelten Blüthenknospen der im nördlichen China wachsenden *Sophora japonica L.* (*Fam. Papilionaceae*) vorlagen.

Die Gelbbeeren wurden nicht, wie von Stein, mittelst Alkohol, sondern in der von Rochleder und Hlasiwetz [2]) behufs Gewinnung von Rutin aus Kapern angegebenen Weise mit Wasser extrahirt. Nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser und darauf folgendem Extrahiren mit kochendem Aether, wobei ein rothes Harz entfernt wird, erhält man ein reines Präparat.

Behandelt man dieses Glycosid in derselben Weise mit verdünnter Schwefelsäure, wie beim Zerlegen des Quercitrins [3]) angegeben, so erhält man [im Mittel von 7 Versuchen] 46.84 pCt. einer gelben, dem Quercetin sehr ähnlichen, in ihren Derivaten aber verschiedenen Substanz und 57.56 pCt. eines Zuckers, der auf gleiche Art wie der Zucker des Quercitrins und Xanthorhamnins behandelt, allerdings weit schwieriger zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sowohl die elementare Zusammensetzung wie das optische Drehungsvermögen, der Schmelzpunkt, die Gährungsunfähigkeit und sonstigen Eigenschaften charakterisirten diesen Zucker als Isodulcit.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 58, 399; 85, 351; 88, 280.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 56, 96. Ann. Chem. Pharm. 82, 197.
[3]) Diese Berichte XII, 1178.

Ein Gegenversuch mit reinem Quercitrin aus Quercitrarinde ergab 60.45 pCt. Quercetin und 46.33 pCt. Isodulcit, Zahlen, welche mit dem von Liebermann und Hamburger angegebenen übereinstimmen.

Hieraus geht hervor, dass das Glycosid der chinesischen Gelbbeeren mit dem Quercitrin nicht identisch ist. Da andererseits aber auch die Identität mit dem Rutin, d. h. dem Glycosid der *Ruta graveolens* noch nicht nachgewiesen ist, schlage ich vor, das Glycosid der *Sophora japonica* vorläufig Sophorin und dessen Spaltungskörper Sophoretin zu nennen. Das letztere hielt Stein für Quercetin, doch widersprechen dieser Ansicht, wie schon bemerkt, die Zusammensetzung der Derivate.

Das Sophorin lässt sich nicht wie das Quercitrin unzersetzt bromiren. Es spaltet sich vielmehr durch Einwirkung der sich reichlich entwickelnden Bromwasserstoffsäure in Isodulcit und bromirtes Sophoretin, welches wesentlich abweicht von dem durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Bromquercitrin erhaltenen Tetrabromquercetin:

	Tetrabromquercetin	Gefunden im Bromsophoretin [1]) I.	II.
C	36.18	34.50	34.72 pCt.
H	1.51	1.79	1.61 »
Br	40.20	42.80	42.85 »

In gleich auffallender Weise differiren die aus diesen Bromderivaten dargestellten Acetylverbindungen:

	Tetrabromdiacetylquercetin	Gefunden im Bromacetylsophoretin [1]) I.	II.
C	38.18	39.48	39.67 pCt.
H	1.82	3.06	2.78 »
Br	36.36	32.79	32.83 »

Weniger gross ist der Unterschied des Acetylsophoretins vom Acetylquercetin:

	Acetylquercetin	Gefunden im Acetylsophoretin [1]) I.	II.
C	59.57	58.53	58.60 pCt.
H	3.55	4.38	4.43 »

Behandelt man das in Eisessig angeschwemmte Sophoretin mit Brom, so erhält man eine von dem analog dargestellten Tribromquercetin bedeutend abweichende Bromverbindung, die ganz rein darzustellen bisher aber noch nicht gelang.

Aus den angeführten Zahlen geht indess schon hervor, dass das Spaltungsprodukt des Sophorins vom Quercetin verschieden ist.

---

[1]) Die Substanzen unter I. und II. wurden getrennt dargestellt.

Das Glycosid der Kapern (*Capparis spinosa L.*) lässt sich nach der von Rochleder und Hlasiwetz angegebenen Vorschrift[1]) leicht rein darstellen. Doch ist die Ausbeute sehr gering. Aus den mit Essig durchtränkten Kapern des Handels erhält man 0.5 pCt. Rutin.

Nach Zwenger und Dronke[2]) spaltet sich dasselbe in 39.24 bis 43.25 pCt. Quercetin und einen Zucker, den sie nicht krystallisirt erhielten, der aber sonst die Eigenschaften des Quercitrinzuckers besass.

Die von mir ausgeführten Spaltungsversuche ergaben 46.74 bis 48.92 pCt. (im Mittel von 4 Versuchen 47.84 pCt.) eines gelben, nicht genauer untersuchten Körpers und 57.24—57.79 pCt. Zucker, der, obschon die mir bisher zur Verfügung stehenden Mengen sehr gering waren, doch zur Krystallisation gebracht werden konnte. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus, doch konnte der Schmelzpunkt (93° C.) bestimmt, sowie die dem Isodulcit eigenthümliche Erscheinung, bei ganz allmählicher Temperaturerhöhung bei 70°, bei sehr schneller Erwärmung erst bei 110° zu schmelzen, beobachtet werden. Auch die Krystallform deutete darauf hin, dass der im Kapernglycosid enthaltene Zucker Isodulcit ist.

Das Glycosid der Gartenraute (*Ruta graveolens*), welches ebenfalls durch Extrahiren mit Wasser erhalten und durch Behandeln mit kochendem Alkohol und Aether und durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde, lieferte bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure Zahlen, welche den oben beim Gelbbeeren- und Kapernglycosid angeführten sehr nahe kommen. Das Spaltungsprodukt ist nach Zwenger und Dronke Quercetin. Die Versuche ergaben:

1)	45.40 pCt.	Quercetin,	55.54 pCt.	Zucker	}	als Isodulcit
2)	46.47 »	»	55.80 »	»	}	berechnet
3)	44.47 »	»	—			

Der Zucker dieses Glycosids ist noch nicht krystallisirt erhalten worden.

Berlin. Org. Laborat. der Techn. Hochschule.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 56, 96. Ann. Chem. Pharm. 82, 197.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 123, 145. Chem. Centralbl. 1862, S. 766.

46. R. Friedrich: Ueber die Zersetzung monohalogensubstituirter Crotonsäuren durch Alkalien.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

Seit einiger Zeit mit der Zersetzung der gechlorten Derivate ungesättigter Säuren beschäftigt, erlaube ich mir, einen Theil der bisher erhaltenen Resultate kurz mitzutheilen, um mir dies Arbeitsgebiet zu sichern.

Der Untersuchung wurden bisher unterzogen:

1) die β-Chlorcrotonsäure, $CH_3.CCl:CH.COOH$, vom Sp. 94.5°.

2) die β-Chlorisocrotonsäure, $CH_2:CCl.CH_2COOH$, (?) vom Sp. 59.5°, beide aus Acetessigester dargestellt.

3) die α-Chlorcrotonsäure, $CH_3.CH:CHCl.COOH$ (?), vom Sp. 97.5°, aus Butylchloral erhalten.

4) die α-Methyl-β-chlorcrotonsäure, vom Sp. 69.5°, aus Methylacetessigester dargestellt.

Ein Vorversuch wurde zur Zersetzung von Monobromcitraconanhydrid angestellt.

Die zwei β-substituirten Crotonsäuren geben gleiche Zersetzungsprodukte; nur zersetzt sich die Säure vom Sp. 94.5° schon bei 70 bis 80°, die Säure vom Sp. 59.5° erst bei 120—130°.

Mit verdünnter (6—7 pCt.) wässriger Lösung von Kaliumhydroxyd entsteht aus beiden Tetrolsäure vom Sp. 76.5°, Erstarrungspunkt 73°. Concentrirte wässrige Kalilösung (40 — 50 pCt.) liefert neben sehr wenig Tetrolsäure hauptsächlich Aceton.

Die β-Chlorisocrotonsäure giebt mit concentrirter äthylalkoholischer Kalilösung (20 — 25 pCt.) eine neue Säure der Formel $C_6H_{10}O_3$. Dieselbe schmilzt bei 137.5° unter Zersetzung, spaltet sich beim längeren Stehen mit Wasser und Spuren Mineralsäuren schon in der Kälte quantitativ in Kohlensäure, Aceton und Alkohol. Gegen Alkalien ist sie sehr beständig. Bei 200 — 220° mit Kalihydrat zersetzt, liefert sie von flüchtigen Säuren nur Essigsäure.

Die neue Säure ist als ein Derivat der gechlorten Crotonsäure aufzufassen, in welchem das Chloratom durch die Gruppe OC_2H_5 ersetzt ist.

Man erhält diese Aethoxysäure gleichfalls beim Erhitzen des β-chlorisocrotonsauren Kaliums mit Natriumäthylat.

Das homologe Methylderivat, $C_5H_8O_3$, vom Sp. 128.5°, wurde beim Behandeln der Säure mit methylalkoholischer Lösung von Kalihydrat dargestellt.

Die Säure $C_6H_{10}O_3$ von denselben Eigenschaften wurde auch aus der β-Chlorcrotonsäure mit Natriumäthylat erhalten.

Weitere Versuche sind vorbereitet, um über die wahrscheinliche physikalische Isomerie der erwähnten zwei Chlorcrotonsäuren Aufschluss zu erhalten.

Die α-Methyl-β-chlorcrotonsäure giebt bei 140° mit concentrirter (57 pCt.) wässriger Kalilösung nicht Monochlorpropylen (Demarçay[1]), sondern Methyläthylketon neben Kohlensäure. Versuche zur Zersetzung mit verdünnter wässriger Kalilösung und mit Alkylaten sind vorbereitet.

Die aus Butylchloral dargestellte Chlorcrotonsäure vom Sp. 97.5° zersetzt sich erst bei 190—220° mit wässrigem Kalihydrat. Als Zersetzungsprodukte wurden gefunden Kohlensäure, hauptsächlich Essigsäure, Oxalsäure und eine syrupartige Säure, deren Reinigung nicht gelang, neben Wasserstoff.

Versuche sind angestellt, diese Säure vom Sp. 97.5° zu vergleichen mit den aus dem Crotonsäuredichlorid darstellbaren. Es wurde bis jetzt eine aus Schwefelkohlenstoff in schönen Blättchen krystallisirende Säure erhalten, deren Sp. vorläufig zu 97—98° bestimmt wurde.

Ferner wurde versucht, diese Säure durch Addition von Salzsäure an Tetrolsäure zu erhalten. Die bisher isolirte Säure zeigt den Sp. 94.5°.

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass Tetrolsäure mit concentrirter wässriger Kalilösung bei 105° fast völlig zu Aceton und Kohlensäure zersetzt wird. Essigsäure entsteht in geringen Mengen.

Die Oxydation der Tetrolsäure mit Kaliumpermanganat lieferte Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure.

Ausführliche Mittheilung wird an anderer Stelle folgen.

Würzburg, Chemisches Institut.

---

47. K. Seubert und G. Link: Analysen einiger Pfahlbau-Nephrite.

[Mittheilung aus dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

Wir geben nachstehend die Resultate der quantitativen Analyse einiger Steinbeile aus dem Pfahlbau Maurach am Bodensee (Ueberlinger See), welche uns durch die Güte des Hrn. Ludwig Leiner zu Constanz zur Verfügung gestellt wurden. Dieselben waren trotz sehr abweichender äusserer Merkmale auf Grund des specifischen Gewichtes von dem Genannten als ächter Nephrit angesprochen worden, doch erschien es von Werth, durch die quantitative Analyse völlige

[1]) Compt. rend. 84, 1087.

Sicherheit hierüber zu erlangen. Wir beschränken uns darauf, die chemischen Daten in Kürze hier wiederzugeben; die durch mineralogische Zusätze erweiterte Arbeit wird an anderer Stelle veröffentlicht werden. Doch sei darauf hingewiesen, dass das Vorkommen von Steinwaffen aus ächtem Nephrit im südlichen Deutschland und der Schweiz insofern von ethnographisch-archäologischer Bedeutung ist, als für Europa bis jetzt kein Vorkommen von Nephrit (wie auch für den sehr ähnlichen Jadeït) bekannt ist[1]), das Material zu den recht zahlreichen Nephritwaffen also aus anderen Welttheilen (Asien) mitgeführt oder von dort durch Tausch erworben sein muss.

Bezeichnet waren die Proben wie folgt:

I. Der Nephrit der Bodenseepfahlbauten (Maurach) Lauchgrün.
II. Schwarzgrüne Varietät des Nephrits (Maurach).
III. Lederbraune Varietät des Nephrits (Maurach). Das betreffende Stück war anscheinend der Einwirkung des Feuers ausgesetzt gewesen.
IV. Verwitterter grüner Nephrit (Maurach).
V. Wahrscheinlich ganz verwitterter Nephrit (Maurach). Auf der Oberfläche weiss bestäubt, abfärbend, auch im Innern sehr verändert und theilweise bröckelnd.

Zu bemerken ist, dass bei I, III und V die Substanz zuvor bei 120° getrocknet wurde, II und IV aber lufttrocken zur Verwendung kamen. In allen Fällen war die Menge des Kaliums zu gering, um eine sichere Wägung zu gestatten, ebenso konnten nur Spuren von Thonerde ermittelt werden. Deutlich nachweisbar waren dagegen organische, stickstoffhaltige Substanzen, so dass sich die gepulverten Proben beim Erhitzen unter Ammoniakbildung vorübergehend schwärzten.

Der Gang der Untersuchung war folgender:

Die gebeutelte Substanz wurde zum Nachweis der Basen, ausgenommen die Alkalien, mit Natronkali aufgeschlossen, was schon in der Flamme des Muencke'schen Brenners leicht und vollständig vor sich geht. Nach der Abscheidung der Kieselsäure in bekannter Weise wurde das Eisen durch doppelte Fällung mit Ammonhydrat als Oxyd abgeschieden, im Filtrat durch doppelte Fällung mittelst oxalsauren Ammons der Kalk und endlich durch Natriumphosphat die Magnesia gefällt. Zur Bestimmung der Alkalien wurde die Substanz im Platinschälchen im Bleikasten durch gasförmige Flusssäure zerlegt, während zur Titrirung des Eisenoxyduls die durch Erhitzen der Probe mit Schwefelsäure im Rohre auf 210° erhaltene Lösung diente. Wasser

[1]) Vgl. hierüber die sehr umfangreiche Monographie: »Nephrit und Jadeït« von Heinrich Fischer (Stuttgart, 1875).

und (in einem Falle) Kohlensäure wurden durch direkte Wägung ermittelt; ersteres wurde durch Glühen im Sauerstoffstrome ausgetrieben, da die Bestimmung aus dem Verluste durch Erhitzen zur Gelbgluth, wie dies Scheerer anwendete, sehr schwankende Resultate lieferte.

Zusammenstellung:

	I[1])	II[2])	III[1])	IV[2])	V[1])
Kieselsäure (SiO_2) .	57.57	54.94	57.30	56.82	55.49
Eisenoxydul . . .	4.71	9.10[3])	1.82	3.38	4.27
Eisenoxyd	0.95	—	3.32	5.45	0.96
Calciumoxyd . . .	12.62	12.66	12.45	12.48	13.89
Magnesiumoxyd . .	22.25	21.20	23.44	20.41	21.71
Alkalien	0.46	0.50	0.16	0.11	0.62
Kohlensäure (CO_2) .	—	—	—	Spur	0.98
Wasser	1.21	2.42	1.13	1.31	1.87
	99.77	100.82	99.62	100.46	99.79

Als Verhältniss der Kieselsäure zu den Basen und zu Wasser berechnet sich aus

I) $SiO_2 : RO = 1 : 0.972$
II) » $= 1 : 1.112$[4])
III) » $= 1 : 0.988$
IV) » $= 1 : 0.984$
V) » $= 1 : 0.972$,

also die allgemeine Formel $R''SiO_3$ der Hornblendegruppe.

Die Analyse hat somit ausser Zweifel gestellt, dass sämmtliche fünf untersuchte Proben trotz ihres verschiedenen Aeusseren dem ächten Nephrit (Cacholong Rammelsberg's), für den das specifische Gewicht 2.96 — 3.02 angegeben wird, zuzuzählen sind. Die dunkelgrünen Nephrite von Maurach zeigten nach Leiner ein specifisches Gewicht von 2.9 — 3.0, die rothgelben, lederfarbenen von 2.8 bis 2.94.

[1]) Seubert.
[2]) Linck.
[3]) Aus dem Oxyd berechnet; die direkte Bestimmung des Oxyduls musste wegen Explosion mehrerer Röhren aufgegeben werden.
[4]) Offenbar zu hoch, weil der gesammte Wassergehalt in die Formel aufgenommen wurde.

48. Moritz Traube: Ueber Aktivirung des Sauerstoffs.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Februar.)

Aus einer grösseren experimentellen Arbeit, die ich demnächst ausführlicher veröffentlichen werde, theile ich einstweilen folgende durch Versuche festgestellte Ergebnisse mit:

1) Wasserstoffpalladium giebt, was bisher übersehen wurde, mit Wasser und Sauerstoff (Luft) geschüttelt, sofort und reichlich Wasserstoffhyperoxyd.

2) Die oxydirenden Wirkungen des Wasserstoffpalladiums, bei Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser, rühren nicht unmittelbar von ihm selbst, sondern fast ausschliesslich von dem hierbei entstehenden Wasserstoffhyperoxyd her.

3) Nur in einem Falle ist, so weit meine bisherigen Erfahrungen reichen, die Oxydationswirkung des Wasserstoffpalladiums bei Gegenwart von Wasser- und Sauerstoff verschieden von der des Wasserstoffhyperoxyds. Während nämlich letzteres den Jodkaliumstärkekleister nicht bläut, tritt rasche Bläuung ein durch Wasserstoffpalladium und Sauerstoff. Dies beruht darauf, dass hier Palladium die Uebertragung von Sauerstoff aus dem Wasserstoffhyperoxyd auf das Jodkalium vermittelt.

4) Entgegen der Ansicht von Hoppe-Seyler ist, wie meine Versuche erweisen, nascirender Wasserstoff nicht im Stande, Sauerstoff durch Spaltung seiner Moleküle zu aktiviren.

5) Die häufige Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei Oxydationsprocessen ist kein Beweis für das gleichzeitige Vorhandensein aktiver Sauerstoffatome, denn jenes Hyperoxyd entsteht, wie ich durch direkte Versuche nachweisen konnte und entgegen der bisherigen Annahme, niemals durch Oxydation des Wassers mittelst aktiver Sauerstoffatome. Bei jenen Oxydationsprocessen entsteht es durch einen Reduktionsvorgang.

Schüttelt man z. B. Zink mit Wasser und Sauerstoff, so erhält man bekanntlich neben Zinkhydroxyd auch Wasserstoffhyperoxyd. Hierbei entsteht aber, wie meine Versuche erweisen, kein aktiver Sauerstoff und es werden überhaupt nicht die Moleküle des Sauerstoffs gespalten, sondern die des Wassers, dessen Sauerstoff sich mit dem Zink vereinigt unter Bildung von Zinkhydroxyd, während dessen Wasserstoff mit 1 Sauerstoffmolekül zu Wasserstoffhyperoxyd zusammentritt:

$$Zn + 2\,H_2O + O_2 = Zn(OH)_2 + \begin{matrix} O \cdots H \\ \vdots \\ O \cdots H \end{matrix}$$

Das Wasserstoffhyperoxyd ist hiernach die Verbindung eines Sauerstoffmolekūls mit 2 Atomen Wasserstoff. Es ist, wenn man es in Analogie mit anderen durch Reduktion, d. h. Wasserstoffaufnahme entstandenen Körpern so nennen will, reducirter Sauerstoff und verhält sich zum gewöhnlichen, gasförmigen Sauerstoff, wie etwa Indigoweiss zu Indigoblau.

Breslau, Januar 1882.

49. H. Roemer: Ueber Anthracylamin.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Die Anzahl der bekannten Anthracenderivate ist gegenwärtig schon eine recht erhebliche, aber immer noch fehlen unter denselben zwei einfache, aber deshalb nicht weniger wichtige, nämlich die Nitro- und Amidoverbindung dieses Kohlenwasserstoffs. Allerdings sind beide schon einmal beschrieben worden, aber wie sich später herausstellte, irrthümlicherweise.

Bolley und Tuchschmidt[1]) wollen ein Mononitroanthracen durch Nitriren von Anthracen in alkoholischer Lösung erhalten haben; E. Schmidt[2]) aber, der sich längere Zeit mit diesem so gewonnenen Körper beschäftigte, wies nach, dass ihm nicht die Formel $C_{14}H_9NO_2$, sondern $C_{14}H_8O_2(NO_2)_2 . C_{18}H_{12}$ zukommt, dass er also kein Nitroanthracen, sondern eine Doppelverbindung von Dinitroanthrachinon und Chrysen ist. Ferner giebt Phipson[3]) an, ein Mononitroanthracen durch direkte Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen erhalten zu haben. E. Schmidt[4]) wies aber nach, dass sich auf diese Weise nur Anthrachinon und Dinitroanthrachinon bildet. Phipson hat dann sein vermeintliches Nitroanthracen mit Zink und Salzsäure reducirt, und das entstandene Produkt als Amidoanthracen resp. Anthracenamin beschrieben[5]). Die Bildung einer solchen Verbindung aus einem Gemisch von Anthrachinon und Dinitroanthrachinon, nur durch Reduktion mit Zink und Salzsäure, ist aber zum mindesten sehr unwahrscheinlich, und überdies hat E. Schmidt durch direkte Versuche[6]) noch nachgewiesen, dass der nach der Methode von Phipson erhaltene Körper bei der Analyse keineswegs Zahlen liefert, die auch nur annähernd

[1]) Diese Berichte III, 812; IV, 61.
[2]) Diese Berichte V, 931, 932; VI, 495—498; VII, 201.
[3]) Diese Berichte VI, 267. Compt. rend. 1873, Sitzung vom 3. März.
[4]) Diese Berichte VII, 202.
[5]) Diese Berichte VI, 267.
[6]) Diese Berichte VII, 202.

auf die Formel $C_{14}H_9NH_2$ stimmen. Kurzum die Nitro- und Amidoverbindung des Anthracens sind bis jetzt noch nicht bekannt.

Ich habe schon früher Versuche angestellt, das Anthracen zu nitriren, allein ohne den gewünschten Erfolg. Jetzt habe ich, in Anschluss an meine Arbeiten über Reduktion des Nitroalizarins, sowie des Alizarins selbst und gestützt auf die dabei gemachten Erfahrungen, versucht, das Amidoanthracen, das Anilin der Anthracenreihe, darzustellen.

Ich ging zuerst dabei von dem Nitroanthrachinon von Claus [1]) aus, fand aber, dass bei der Reduktion dieser Verbindung mittelst Zinkstaub und Ammoniak Stickstoff eliminirt wird. Es bildet sich ein bei 80° schmelzender, in Nadeln krystallisirender Körper, der allem Anschein nach Dihydroanthranol ist; doch möchte ich genauere Angaben hierüber auf spätere Zeit verschieben.

Dann benutzte ich als Ausgangsmaterial das vor einigen Jahren von v. Perger [2]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Anthrachinonmonosulfosäure dargestellte Amidoanthrachinon. Behandelt man dasselbe mit Zinkstaub und Kalilauge oder Ammoniak, so erhält man einen in Säuren löslichen Körper, der sich aber leicht wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückführen lässt; ich werde denselben näher untersuchen. Wendet man dagegen Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1.7 und rothen Phosphor an, so geht die Reduktion weiter. Nach ungefähr einstündigem Kochen, wobei der Geruch des Anthracenbihydrürs ganz schwach auftritt, hatte sich eine rothbraune Krystallmasse gebildet. Dieselbe wurde mit verdünnter Salzsäure gekocht; es tritt vollständige Lösung ein und beim Erkalten scheiden sich weisse, glänzende Blättchen in grosser Menge aus. Sie stellen das salzsaure Salz einer Base dar, welches sich schon beim Waschen mit Wasser allmählich unter Gelbfärbung zersetzt, und aus welchem die freie Base durch Ammoniaklösung sofort in gelben Krystallen abgeschieden werden kann. Sie löst sich ziemlich schwer in Alkohol mit gelber Farbe und prachtvoller, grüner Fluorescenz; aus heissen, concentrirten Lösungen wird sie in gelben Blättchen erhalten, die einen besonders schönen Glanz besitzen, wenn die Substanz vor der Krystallisation sublimirt wurde, was nahezu ohne jede Verkohlung geschehen kann.

Der Schmelzpunkt liegt schon nach einmaliger Krystallisation constant bei 238°, er ändert sich auch nicht, wenn man den Körper noch einmal in das krystallisirte, salzsaure Salz überführt und aus diesem die Base wieder abscheidet.

Die Analyse zeigte, dass ein sauerstofffreier Körper vorlag von der Formel:

$$C_{14}H_9NH_2.$$

[1]) Diese Berichte XIV, 977.
[2]) Diese Berichte XII, 1566.

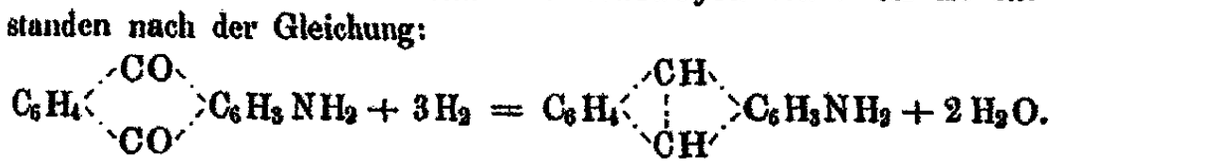
	Theorie	Gefunden
C	87.04	87.18 pCt.
H	5.69	6.08 »
N	7.27	7.42 »
	100.00 pCt.	

Diese Formel wurde noch bestätigt durch die Analyse des salzsauren Salzes. Eine Atomgewichtsbestimmung war hier leicht ausführbar, weil die Base in Wasser so gut wie unlöslich ist. Das Salz wurde mit verdünntem Ammoniak digerirt und die krystallisirt abgeschiedene Base gewogen. Im Filtrat wurde der Salmiak bestimmt.

Die Formel $C_{14}H_9NH_2 . HCl$ erfordert:

	Theorie	Gefunden
$C_{14}H_9NH_2$	84.09	83.43 pCt.
HCl	15.91	16.26 »

Ich nenne dieses neue Amin »Anthracylamin«. Es ist entstanden nach der Gleichung:



$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\end{>}C_6H_3NH_2 + 3H_2 = C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\end{>}C_6H_3NH_2 + 2H_2O.$$

Wie es die Formel voraussehen lässt, ist es auch vollständig unlöslich in Alkalien. Mit Zinkstaub und Alkali gekocht giebt es keine Rothfärbung, was die Abwesenheit von auch nur Spuren einer Anthrachinonverbindung beweist.

Das salzsaure Salz ist schwer löslich in verdünnter Salzsäure. Es krystallisirt in weissen, irisirenden Blättchen, welche aber beim Trocknen einen Silberglanz annehmen. Die Lösung fluorescirt nicht.

Das schwefelsaure Salz ist schwerer löslich als das salzsaure und fällt auf Zusatz von Schwefelsäure zu verdünnten Lösungen des letzteren.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird eine Acetylverbindung in fast farblosen, glänzenden Krystallen erhalten. Die alkoholische Lösung derselben besitzt eine blaue Fluorescenz.

Bemerkenswerth ist vielleicht die Regelmässigkeit in der Erhöhung des Schmelzpunktes durch Eintritt der Amidogruppe in das Anthracen und das Anthrachinon.

Man hat:

Schmp. des Anthracens . . .	213°
Schmp. des Anthracylamins. .	238
Differenz	+ 25
Schmp. des Anthrachinons . .	277°
Schmp. des Amidoanthrachinon	302
Differenz	+ 25.

In dem Waschwasser des ursprünglichen Reduktionsproduktes des Amidoanthrachinons, sowie in den Mutterlaugen des oben erwähnten

salzsauren Salzes desselben findet sich noch ein zweiter basischer Körper; er wird daraus durch Ammoniak ebenfalls in gelben Flocken abgeschieden, löst sich aber leicht in Alkohol ohne jede Fluorescenz und leicht in Säuren; aber auch von Alkalien wird er aufgenommen. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird er in Anthracylamin übergeführt. Dies Verhalten weist auf ein Zwischenprodukt zwischen dem Amidoanthrachinon und Anthracylamin; ich werde über dasselbe später berichten.

Lässt man übrigens die Reduktion des Amidoanthrachinons mittelst Jodwasserstoffsäure etwas länger, ungefähr 1½ Stunde, andauern, so findet es sich in dem erhaltenen Produkt nicht vor, es hat sich dann nur das Anthracylamin gebildet, und zwar in vorzüglicher Ausbeute, die nahe an die theoretische heranreicht.

Ich behalte mir vor, das Anthracylamin näher zu untersuchen, ebenso wie die Verbindungen, die durch Einwirkung von salpetriger Säure, Salpetersäure, Jodmethyl u. s. w. daraus entstehen und zu deren Darstellung dieses neue Amin in mancher Richtung einladet.

Berlin, den 29. Januar 1882. Org. Laborat. d. techn. Hochschule.

50. C. Liebermann und A. Bollert: Ueber Anthramin.

Nach mehrfachen Anläufen ist es uns geglückt, eine der wenigen noch ausstehenden wichtigeren Grundformen der Anthracenreihe, das Amid des Anthracens[1]), zu gewinnen.

Wir haben uns zur Erreichung unseres Zweckes des von Merz und Weith mit Erfolg beim Naphtol benutzten Verfahrens bedient, indem wir Anthrol mit Acetamid erhitzten.

Zur Darstellung des Anthrols gingen wir von dem käuflichen anthrachinonmonosulfosauren Natron aus, welches wir durch Zinkstaub und Ammoniak reducirten. Am besten erwärmt man 1 Gewichtstheil des Salzes mit 1½ Gewichtstheilen Zinkstaub und 7 Theilen käuflichen Ammoniaks einige Stunden im Wasserbade, bis die zuerst auftretende rothe Reaktion verschwunden ist. Beim Auskochen der zinkstaubhaltigen Reaktionsmasse mit viel Wasser krystallisirt das sehr schwerlösliche Natronsalz der Anthracensulfosäure in hübschen Blätt-

[1]) Ein eigener Zufall wollte, dass gleichzeitig mit uns der Assistent meines Laboratoriums, Dr. Römer, auf einem andern Wege derselben Verbindung begegnete (siehe die vorhergehende Abhandlung). Da die Untersuchung beiderseits verhältnissmässig kurze Zeit beanspruchte, so blieb bis zu ihrer Beendigung Jeder von uns ohne Kenntniss von den Resultaten des Anderen. Um so deutlicher ergiebt sich die Identität der aufgefundenen Verbindungen. — Den von mir der Base gegebenen Namen möchte ich seiner Kürze wegen dem von Dr. Römer gewählten vorziehen. Liebermann.

chen aus dem Filtrat. Allerdings gelang es uns in dieser Weise bisher nicht, mehr als 50 pCt. des anthrachinonsulfosauren Salzes in die Anthracenverbindung überzuführen, während der Rest theils unverändert bleibt, theils andere Reduktionen erleidet. Jedenfalls ist aber das so erhaltene anthracensulfosaure Salz sofort rein.

Das Verschmelzen zu Anthrol wurde ganz in der früher angegebenen[1]) Weise vorgenommen.

Behufs der Amidirung wurde das Anthrol mit etwa seinem dreifachen Gewicht Acetamid einen Tag lang im Rohre auf 280° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde zunächst mit Wasser, sodann zur Entfernung noch unveränderten Anthrols mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, die dunkle Masse getrocknet und mit ihrem doppelten Gewicht Kali und etwas Wasser destillirt. Dabei gehen mit den Wasserdämpfen kanariengelbe Blättchen der neuen Substanz über.

Anthramin, $C_{14}H_9.NH_2$. Sie werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, in welchem sie sich mit brauner Farbe und schön grüner Fluorescenz in der Siedhitze lösen, um beim Erkalten in feinen, gelben Blättchen auszufallen. Bei zweimaligem Umkrystallisiren bleiben alle Verunreinigungen in den Mutterlaugen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche an der angegebenen Formel der Verbindung nicht zweifeln lassen.

	Gefunden	Berechnet
C	87.44	87.05 pCt.
H	6.07	5.70 »
N	6.91	7.25 »

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln schwerlöslich. Sie schmilzt bei 236—237°. Mit Salpetersäure färbt sie sich roth. Mit Arsensäurelösung erhält man eine sehr charakteristische, schön königsblaue Schmelze.

Uns war es interessant zu erfahren, wie weit bei dieser Aminbase noch die basischen Eigenschaften gehen. Dieselben sind hier in der That sehr schwach ausgeprägt und der Unterschied zwischen Anthramin und den Naphtylaminen ist weit grösser als der zwischen Letzteren und dem Anilin. Man kann das Anthramin mit starker Salzsäure übergiessen, ohne dass es sich namhaft löst, selbst bei längerem Kochen tritt nur allmähliche Lösung ein.

Salzsaures Anthramin, $C_{14}H_9.NH_2.HCl$. Wir bemerkten erst die Bildung eines Salzes, als wir zu der alkoholischen Lösung der Base Salzsäure zufügten. Die Fluorescenz der Lösung verschwindet augenblicklich[2]), und es scheidet sich alsbald ein weisses Salz in undeutlichen Kryställchen ab, die luftbeständig sind.

---

[1]) Liebermann und Hörmann, diese Berichte XII, 589.

[2]) Bemerkenswerth ist, dass auch bei den Naphtylaminen die Fluorescenz der wässrigen Lösungen durch Säuren sofort aufgehoben wird.

	Gefunden	Berechnet
Cl	15.03	15.47 pCt.

Besser erhält man dieselbe Verbindung, wenn man Anthramin mit starker Salzsäure kocht, und kochend mit etwa dem Vierfachen Wasser verdünnt. Das Anthramin geht in Lösung und beim Erkalten fällt das Salz in glitzernden, farblosen Blättchen aus. Trocken ist das Salz haltbar, feucht wird es bald grau in Folge von Oxydation, gegen welche es auch bei Anwendung oxydirender Reagentien empfindlich ist. Durch kaltes Wasser wird es sogleich zersetzt.

Mit concentrirter Schwefelsäure angerührt bildet das Anthramin ein farbloses schwefelsaures Salz.

Die Isonitril- und die Senfölreaktion gelang es uns nicht mit unserer Base hervorzurufen; diese Reaktionen treten, wie wir fanden, auch bei den Amiden des Antrachinons nicht in der gewohnten Weise auf. Wir werden später feststellen, ob sich hier überhaupt keine analogen Verbindungen bilden, oder ob denselben nur die Geruchseigenthümlichkeit der übrigen Glieder der Klasse fehlt.

Das ganze Verhalten des Anthramins legte uns zuerst die Frage nahe, ob die Verbindung wirklich als Amidoanthracen, $C_{14}H_9 . NH_2$, aufzufassen sei, oder ob ihr nicht eine mehr molekulare Formel und etwa die Constitution:

$$C_6H_4 \begin{<} \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \begin{>} C_6H_2 \begin{<} \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} \begin{>} C_6H_2 \begin{<} \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} \begin{>} C_6H_4$$

zukomme, welche ihre Schwerlöslichkeit und schwache Basicität erklären würde. Es liess sich hoffen, diese Frage durch Oxydation der Verbindung zu dem entsprechenden Antrachinonderivat beantworten zu können. Die Oxydation der Base in diesem Sinne lässt sich nicht direkt, wohl aber sehr gut nach stattgehabter Acetylirung ausführen.

Acetylanthramin, $C_{14}H_9 . NH . C_2H_3O$. In viel kochendem Essigsäureanhydrid löst sich Anthramin allmählich auf, beim Erkalten scheidet sich die neue Verbindung in schönen, silberglänzenden Blättern aus, die aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt wurden. Sie schmolzen bei 240°. Ihre alkoholische Lösung fluorescirt blau.

	Gefunden	Berechnet
C	81.48	81.70 pCt.
H	5.75	5.53 »
N	5.96	5.96 »

Acetylamidoanthrachinon, $C_{14}H_7O_2 . NH . C_2H_3O$. In kochender, eisessigsaurer Lösung oxydirt sich das Acetylanthramin leicht mit der berechneten Menge Chromsäure, die man in concentrirter, wässriger Lösung allmählich zusetzt. Nach beendeter Reaktion fällt Wasser gelbe Flocken, die getrocknet und zum Ersatz bei der Oxydation etwa theilweis abgespaltenen Acetyls nochmals acetylirt werden. Aus Eisessig krystallisisirt die Verbindung in farblosen,

schönen Nadeln, die eine Essigsäuredoppelverbindung zu sein scheinen, da sie nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbade im Trockenschrank bei 120° gelb wurden. Letztere Verbindung schmolz bei 263°. Ihre Analyse gab die erwarteten Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	72.32	72.45 pCt.
H	4.25	4.15 »

Amidoanthrachinon, $C_{14}H_7O_2.NH_2$. Die vorstehende Verbindung gab beim Kochen mit alkoholischem Kali eine orangefarbige Lösung. Das mit Wasser gefällte Umwandlungsprodukt wurde aus Eisessig in braunorange Nadeln erhalten. Sie schmolzen bei 302°.

	Gefunden	Berechnet
C	75.18	75.33 pCt.
H	4.46	4.04 »

Die Lösungen des Amidoanthrachinons und Acetamidoanthrachinons fluoresciren im Gegensatz zu denen der entsprechenden Anthracenverbindungen nicht; dies stimmt mit der früher von dem Einen von uns für die Fluorescenz in der Anthracenreihe aufgestellten Regel.

Die Bildung des Amidoanthrachinons aus Anthramin macht die für das Letztere vermuthete complicirtere Formel unzulässig und sichert demselben die Constitution $C_{14}H_9.NH_2$.

Die Stellung der Amidogruppe im Anthramin ist, der Bildungsweise dieser Verbindung nach, gegeben durch die Stellung der Sulfurylgruppe in der Anthrachinonmonosulfosäure oder des Hydroxyls im Oxyanthrachinon. Das aus Anthramin entstandene Amidoanthrachinon muss daher mit dem von v. Perger[1]) aus Anthrachinonmonosulfosäure und Ammoniak dargestellten Amidoanthrachinon[2]) identisch sein. Dies ist auch in der That der Fall, wie die Gleichheit der für unser und v. Perger's Amidoanthrachinon beobachteten Schmelzpunkte und die nahe Uebereinstimmung derselben Constanten für die Acetylverbindungen zeigt. Zur sicheren Feststellung haben wir unser Amidoanthrachinon noch in Oxyanthrachinon übergeführt, indem wir die eisessigsaure Lösung des Ersteren mit etwas Schwefelsäure und der nöthigen Menge Kaliumnitrit kochten. Fast rein und quantitativ wird so das gewöhnliche Oxyanthrachinon erhalten. Beim Verschmelzen mit Kali bildet Amidoanthrachinon, wenn auch schwierig, Alizarin.

Vom Anthrol aus gewannen wir an rohem Anthramin etwa 20 pCt.; die übrigen Processe verlaufen quantitativ. — Weitere Untersuchung des Anthramins behalten wir vor.

Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

[1]) Diese Berichte 1879, 1566.

[2]) Ob das von Böttger und Petersen (Ann. Bd. 166, 147) beschriebene Amidoanthrachinon, welches bei 256° schmelzen soll, eine reine Substanz und dann das Isomere ist, bleibt vorläufig dahingestellt.

51. K. Foerster: Ursache der Jorissen'schen Reaktion auf Fuselöl.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Auf die Eigenschaft des käuflichen Fuselöls, mit Anilin und Salzsäure eine prachtvoll rothe Färbung zu entwickeln, hat A. Jorissen[1]) eine Methode zur Untersuchung des Alkohols auf Fuselöl (also in der Hauptsache Gährungsamylalkohol) gegründet. Diese Verfahrungsart wäre um so werthvoller gewesen, als man mit Hilfe derselben auf colorimetrischem Wege ohne grosse Schwierigkeiten einen Schluss auf die Quantität des vorhandenen Fuselöls hätte ziehen können. Ich musste jedoch bald die Beobachtung machen, dass die von Jorissen angegebene Reaktion nicht dem Fuselöl als solchem, sondern vielmehr einem in demselben enthaltenen, fremdartigen Körper zukomme. So zeigt z. B. ein Fuselöl, welches mehrfach der fraktionirten Destillation unterworfen gewesen ist, die Reaktion bedeutend schwächer, als das Rohprodukt. Ganz vollkommen lässt sich jedoch das Erstere von dem die Rothfärbung bewirkenden Körper auf diese Weise nicht befreien. Ebensowenig als Amylalkohol sind die etwa im Fuselöle enthaltenen Homologen desselben, als Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Caprylalkohol u. s. w. fähig, die mehrfach erwähnte Erscheinung hervorzurufen.

Die grosse Neigung der Aldehyde, mit Anilin Farbbasen zu bilden, legte nun natürlicher Weise die Vermuthung nahe, dass ein im rohen Fuselöl enthaltenes Aldehyd die Ursache der von Jorissen beschriebenen Reaktion sei. In der That wurde rohes Fuselöl, welches mit Anilin und Salzsäure in alkoholischer Lösung eine höchst intensive Rothfärbung zeigte, durch oft wiederholtes Ausschütteln mit saurem, schwefligsauren Natron und Wasser dieser Eigenschaft vollkommen beraubt. Weitere Versuche ergaben, dass weder Methyl-, Aethyl-, noch Propyl-, Isobutyl- oder Amylaldehyde mit Anilin und Salzsäure ohne Weiteres die erwünschte Reaktion zeigen, und es blieb daher nichts übrig, als das im Fuselöl enthaltene, unbekannte Aldehyd zu isoliren.

Zu diesem Zwecke wird eine grössere Menge (6 – 12 kg) Fuselöl in einer grossen Flasche mit einer hinreichenden Menge einer concentrirten Lösung von saurem, schwefligsauren Natron wiederholt geschüttelt, dann eine grössere Quantität ($^1/_2$ — 1 L) destillirtes Wasser zugegossen, wieder geschüttelt und absitzen gelassen. Nachdem sich zwei vollständig klare Schichten gebildet haben, hebt man den überstehenden Amylalkohol ab, zieht ihn in grossen Scheidetrichtern noch 2—3 Mal mit Wasser aus[2]) und verdampft die Waschwässer auf dem

[1]) Diese Berichte XIII, 2439.

[2]) Auch dann enthält er noch geringe Mengen des fraglichen Aldehyds.

Wasserbade zur Trockne. Zuletzt fügt man auch die ursprüngliche, zum Ausschütteln des Fuselöls benutzte $NaHSO_3$-Lösung zu und verdampft ebenfalls zur Trockne. Hierbei erleidet man zwar Materialverlust, da sich die Verbindung des fraglichen Aldehyds mit saurem, schwefligsauren Natrium beim Kochen mit Wasser theilweise zersetzt, wird jedoch auch viele andere, unerwünschte Verunreinigungen los. Der Trockenrückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, mit concentrirter Sodalösung schwach alkalisch gemacht und dann destillirt, bis das Destillat, in einem Probirrohr mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols und etwas Anilin und Salzsäure versetzt, keine Rothfärbung mehr zeigt. Das Destillat wird nun mit reinem Aether extrahirt, der ätherische Auszug mehrere Tage lang über Chlorcalcium getrocknet, dann durch ein getrocknetes Faltenfilter in einen trocknen Kolben filtrirt und hierauf der Aether bei niedriger Temperatur vollständig abdestillirt. Ein Theil des Aldehyds geht mit den Aetherdämpfen über; der zurückbleibende Theil wird in ein trocknes Schälchen gegossen und zur Verjagung der letzten Antheile Aether eine kurze Zeit lang unter den Exsiccator gebracht.

Man erhält so ein schwach gelblich gefärbtes, intensiv bittermandel- und zimmtölartig riechendes, stark lichtbrechendes Oel, das sich am Lichte bald bräunt, mit saurem schwefligsauren Natron eine in Wasser ziemlich leicht lösliche, krystallisirte Verbindung liefert und alkalische Silberlösung stark reducirt. Es ist in Aether und Alkohol sehr leicht, in Wasser ebenfalls ziemlich beträchtlich löslich und mit den Dämpfen der genannten Flüssigkeiten flüchtig.

Die Verbrennung der Substanz (Abwesenheit von Stickstoff wurde constatirt) ergab folgende Werthe:

		I.	II.	III.
	C	62.19	62.02	62.42 pCt.
	H	5.62	5.65	5.19 »
folglich	O	32.19	32.33	32.39 »

N.B. Substanz I und II war aus rohem Fuselöl, III aus käuflichem Amyloxydhydrat pur. hergestellt.

Wenn man die verhältnissmässig rohe Darstellungsmethode des analysirten Körpers, sowie dessen unvollkommene Trockenweise berücksichtigt, so würden die erhaltenen Resultate auf die Formel

$$C_5 H_4 O_2$$

ziemlich gut stimmen. Diese Formel, welche verlangt

C_5	62.50 pCt.
H_4	4.17 »
O_2	32.33 »
	100.00 pCt.

kommt aber dem Aldehyd der Brenzschleimsäure, dem Furfurol zu, welches auch alle Eigenschaften des aus Fuselöl erhaltenen Körpers theilt.

Die Eigenschaft des Furfurols, mit Basen der aromatischen Reihe prachtvoll rothgefärbte, leider unbeständige Verbindungen zu geben, ist längst bekannt und auf das Ausführlichste, besonders von J. Stenhouse [1]) und Schiff [2]), studirt worden. Der von Stenhouse untersuchte rothe Farbstoff, welcher sich bei der von Jorissen angewandten Reaktion bildet, ist das Chlorhydrat des Furfuranilins und besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{19}O_2N_2Cl$, welcher Formel ein Chlorgehalt von 11.14 pCt. zukommt. Zur Controle stellte ich mir mittelst der aus Fuselöl gewonnenen Substanz etwas von dem Farbstoff dar und fand ebenfalls einen Chlorgehalt von 11.1 pCt.

Ferner zeigte die mit Fuselöl erhaltene Rothfärbung dasselbe charakteristische Absorptionsspektrum, wie es dem aus reinem Furfurol hergestellten Farbstoff eigenthümlich ist.

Ueber die Identität des aus Fuselöl gewonnenen Aldehyds mit Furfurol kann daher kein Zweifel sein, und die von Jorissen vorgeschlagene Methode ist insofern unbrauchbar, als die von ihm beschriebene Erscheinung eben nicht von Amylalkohol oder dessen Homologen, sondern von dem im Fuselöl als Verunreinigung enthaltenen Furfurol herrührt.

Mit eingehenderen Untersuchungen über das eventuelle Auftreten von Furfurol bei der alkoholischen Gährung, sowie über das Vorkommen desselben in gegohrenen Getränken resp. anderen bei der Gährung erhaltenen Produkten bin ich zur Zeit noch beschäftigt, und denke ich die Resultate derselben demnächst mitzutheilen.

---

52. Oscar Doebner: Ueber die Verbindungen des Benzotrichlorids mit aromatischen Basen.

V. Mittheilung [3]).

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXVII; vorgetr. vom Verfasser in der Sitzung vom 28. November 1881.)

Die Ergebnisse der früher von mir mitgetheilten Untersuchungen über die Wirkungsweise des Benzotrichlorids auf Phenole und tertiäre aromatische Basen boten naturgemäss Veranlassung, auch primäre und secundäre aromatische Basen auf ihr Verhalten gegenüber diesem Körper zu prüfen. Es galt namentlich, die Frage experimentell zu

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 156, 197.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 201, 355; diese Berichte XI, 832, 1694, 1840.

[3]) Vergl. diese Berichte XI, 1236; XII, 1462; XIII, 610, 2222.

entscheiden, ob primäre und secundäre aromatische Basen in gleicher Weise wie die tertiären mit Benzotrichlorid zu Derivaten des Triphenylcarbinols sich verbinden. Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche, deren Object in erster Linie das Anilin sein musste, haben über diese Frage unzweideutig Aufschluss gegeben.

Einwirkung des Benzotrichlorids auf Anilin.

Benzotrichlorid reagirt auf Anilin stets in der Art, dass ein Molekül mit zwei Molekülen Anilin unter Salzsäureaustritt in Wechselwirkung tritt. Indess sind die Produkte der Reaktion je nach den gegebenen Versuchsbedingungen ganz verschiedene, da entweder das Benzotrichlorid in den Ammoniakrest eingreift unter Bildung von Benzenyldiphenylamidin, $C_6H_5C\langle\begin{matrix}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$, oder in den Benzolkern des Anilins unter Bildung von Diamidotriphenylcarbinol,

$$C_6H_5C\langle\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\\OH\end{matrix},$$

resp. des entsprechenden Chlorhydrats.

Benzenyldiphenylamidin.

Die Entstehung des Benzenyldiphenylamidins beim Erwärmen des Benzotrichlorids mit Anilin ist bereits von Limpricht[1]) beobachtet worden, dessen Angaben ich durch meine Versuche durchaus bestätigt fand. Benzotrichlorid (ein Molekül) und Anilin (zwei Moleküle) wirken ausserordentlich energisch bereits beim gelinden Erwärmen auf einander ein, indem die Mischung zum Chlorhydrat der genannten Base erstarrt. Dieselbe Base resultirt auch bei Anwendung des Anilinchlorzinkdoppelsalzes. Auch wenn Anilin in Eisessig gelöst bei Gegenwart von Chlorzink mit Benzotrichlorid gelinde erwärmt wird, bildet sich unter äusserst heftiger spontaner Reaktion, deren Beginn durch eine Gelbfärbung der Lösung sich kundgiebt, dieselbe Base.

Die Benzenylbase wird aus dem Reaktionsprodukt des Benzotrichlorids mit Anilin durch Lösen in concentrirter Salzsäure und Fällen mittelst eines Alkalis gewonnen. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 144°. Ihr Platinsalz, $2(C_{19}H_{16}N_2, HCl) + PtCl_4$, welches bei Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrats sich abscheidet, krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in gelben, kleinen Nadeln (gefunden 20.31 pCt. Platin; berechnet 20.64 pCt.). Das Pikrat der Base, $C_{19}H_{16}N_2 + C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich beim Vermischen der alko-

[1]) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 135, 82.

holischen Lösung der Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung in gelben Nadeln ab (gefunden C = 59.47 pCt., H = 3.95 pCt.; berechnet C = 59.88 pCt., H = 3.79 pCt.).

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° wird das Benzenyldiphenylamidin zerlegt in Benzoësäure und Anilin. Wallach[1]) hat bereits auf die Identität des aus Benzotrichlorid entstehenden Benzenyldiphenylamidins mit derjenigen Base hingewiesen, welche Gerhardt[2]) auffand, indem er das Produkt der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Benzanilid mit Anilin behandelte, und welche später von A. W. Hofmann[3]) aus einem Gemisch von Benzanilid, Anilinchlorhydrat und Phosphorchlorür durch Erwärmen dargestellt wurde.

Diamidotriphenylcarbinol, $C_6H_5C\langle^{OH}_{C_6H_4NH_2}{}^{C_6H_4NH_2}_{}$.

Einen wesentlich anderen Verlauf nimmt die Einwirkung des Benzotrichlorids auf Anilin, wenn der Versuch derartig geleitet wird, dass das Benzotrichlorid nicht auf den Ammoniakrest, sondern auf den Kern des Anilins reagirt; es bildet sich dann als Hauptprodukt das Chlorhydrat des Diamidotriphenylcarbinols nach der Gleichung

$$C_6H_5CCl_3 + 2\,C_6H_5NH_2 = C_6H_5C\langle^{C_6H_4NH_2}_{C_6H_4NH}{}^{}_{} + 3\,HCl\,.$$

Die beste Ausbeute liefert eine Methode, welche dem Coupier'schen Process der Fuchsindarstellung ähnlich ist.

Anilinchlorhydrat (40 Theile), Nitrobenzol (45 Theile), Benzotrichlorid (40 Theile) und Eisenfeile (5 Theile) werden am aufsteigenden Kühler drei bis vier Stunden einer Temperatur von 180° ausgesetzt. Unter continuirlicher Chlorwasserstoffentwickelung bildet sich ein blauvioletter Farbstoff. Zur Isolirung desselben wird die tiefgefärbte Masse in heisses Wasser gegossen und durch einen lebhaften Wasserdampfstrom das unveränderte Nitrobenzol entfernt. Die violette Lösung wird nach Zusatz von etwas Salzsäure filtrirt, der Rückstand wiederholt mit angesäuertem Wasser ausgekocht. Aus der vereinigten Lösung scheidet sich nach dem Erkalten das

Chlorhydrat des Diamidotriphenylcarbinols in kleinen, dunkelblauen Krystallen aus, welches durch Umkrystallisiren aus angesäuertem Wasser gereinigt wird; die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zur Formel:

$$C_{19}H_{16}N_2 + HCl.$$

---

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 84.

[2]) Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 108, 217.

[3]) A. W. Hofmann, Berl. Akad. Ber. 1865, 649. — Zeitschr. f. Chem. 1866, 165.

	Gefunden		Berechnet		
C	73.97	C_{19}	228	73.90	pCt.
H	6.06	H_{17}	17	5.51	»
N	—	N	28	9.08	»
Cl	—	Cl	35.5	11.51	»
			308.5	100.00	pCt.

Das Chlorhydrat löst sich ziemlich in kaltem, weit leichter in siedendem Wasser mit rothvioletter Farbe, die beim Erhitzen der Lösung zum Sieden erst in ihrer ganzen Intensität hervortritt. Ein Theil des Salzes wird dabei stets in die freie Base und Salzsäure zersetzt, welche erstere sich im geschmolzenen Zustand ausscheidet und erst durch Ansäuern in Lösung gebracht wird. Alkohol, sowie Eisessig lösen das Chlorhydrat leicht mit violetter Farbe. Wolle und Seide werden durch die Lösungen des Chlorhydrats und anderer Salze der Base blauviolett, indess nicht sehr ausgiebig gefärbt.

Das *Diamidotriphenylcarbinol* selbst wird aus der Lösung des Chlorhydrats durch Alkalien als bläulicher, flockiger Niederschlag gefällt. In der Wärme durch Alkali gefällt, wird die Base fein krystallinisch. Aether nimmt die frisch gefällte Base auf und hinterlässt sie als ein allmählich erstarrendes Oel. In heissem Alkohol löst sie sich mit violetter Farbe und scheidet sich nach dem Erkalten in kleinen, undeutlichen, schwach gelb gefärbten Krystallen ab. Sie besitzt, bei 100° getrocknet, der Analyse zufolge die Zusammensetzung $C_{19}H_{18}N_2O$.

	Gefunden		Berechnet		
C	78.82	C_{19}	228	78.62	pCt.
H	5.95	H_{18}	18	6.21	»
N	—	N_2	28	—	»
O	—	O	16	—	»
			290		

Die Base schmilzt schon unter 100° zu einem blauvioletten Oel, welches beim Erkalten erstarrt; sie kann, analog dem Rosanilin, bis gegen 130° erhitzt werden, ohne Wasser zu verlieren; bei höherer Temperatur erleidet sie tiefere Zersetzung. In siedendem Wasser schmilzt die Base, ohne sich zu lösen, dagegen ist sie leicht löslich in Alkohol und Benzol. Verdünnte Säuren, wie Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure lösen sie in der Kälte mit blass violetter, in der Hitze mit intensiv roth violetter Farbe auf, überschüssige concentrirte Mineralsäuren entfärben die Lösung. Die basischen Eigenschaften sind nur schwach ausgeprägt, da die Salze schon beim Kochen mit Wasser theilweise zersetzt werden.

Reduktion des Diamidotriphenylcarbinols zu Diamidotriphenylmethan, $C_6H_5C\langle^{C_6H_4NH_2}_{H}{}^{C_6H_4NH_2}$.

Die violette Lösung der Base in verdünnter Salzsäure wird beim Kochen mit Zinkstaub bald entfärbt. Die vom Zink abfiltrirte Lösung wird mit Natronlauge übersättigt, wodurch das Zinkoxyd in Lösung geht, während die Leukobase als weisser Niederschlag abgeschieden wird. Aether nimmt dieselbe leicht auf und hinterlässt sie als allmählich erstarrendes Oel. Zur Reinigung wurde sie aus Benzol umkrystallisirt, sie bildet dann compakte, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 105—106°, welche auf 120° erhitzt Benzol verlieren und dann den Schmelzpunkt 139° zeigen. Sowohl aus Aether als auch aus Alkohol wurde die Base in concentrisch gruppirten Krystallen erhalten. Die Analyse der Base ergab Zahlen, welche der Formel $C_{19}H_{18}N_2$ entsprechen.

	Gefunden		Berechnet	
C	83.02	C_{19}	228	83.21 pCt.
H	6.41	H_{18}	18	6.57 »
N	—	N_2	28	10.22 »
			274	100.00 pCt.

Diesen Eigenschaften zufolge erweist sich die Base als identisch mit dem Diamidotriphenylmethan, welches zuerst in unreinem Zustande von C. Böttinger[1]) durch Einwirkung des Benzalchlorids auf Anilin bei Gegenwart von Zinkstaub erhalten wurde, und welches später O. Fischer[2]) aus Anilinchlorhydrat, Benzaldehyd und Chlorzink darstellte und eingehender beschrieb. Böttinger sowohl als Fischer beobachteten bereits, dass die Salze der Base durch Oxydation mit gewissen Oxydationsmitteln in einen violetten Farbstoff übergehen, der offenbar mit dem oben beschriebenen identisch ist.

Umwandlung des Diamidotriphenylcarbinols in Malachitgrün, $C_6H_5C\langle^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{OH}{}^{C_6H_4N(CH_3)_2}$.

Erhitzt man die methylalkoholische Lösung des Diamidotriphenylcarbinols mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden auf 120°, so geht die violette Farbe der Lösung in die charakteristische Nuance des Malachitgrüns über. Nach dem Verdampfen des Methylalkohols hinterbleibt das Jodmethylat des Malachitgrüns, welches aus heissem Wasser krystallisirt und alle Eigenschaften dieses Körpers[3]) besitzt und dessen Analyse die Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_2O + 2CH_3J$ ergab.

---

[1]) C. Böttinger, diese Berichte XI, 276 u. 840; XII, 975; XIII, 958.
[2]) O. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 206, 147.
[3]) Diese Berichte XIII, 2225.

Wie Jodmethyl reagiren auch andere Alkyljodide, z. B. Jodäthyl, Jodamyl auf Diamidotriphenylcarbinol, indem sie die entsprechenden grünen Farbstoffe liefern, welche sich auch aus Diäthylanilin, Diamylanilin u. s. w. bei Behandlung mit Benzotrichlorid und Chlorzink bilden.

Erhitzt man Diamidotriphenylcarbinol mit Anilinchlorhydrat auf 180—200°, so bildet sich ein blaugrüner, durch seine Eigenschaften wenig ausgezeichneter Farbstoff, offenbar von der Zusammensetzung

$$C_6H_5C\begin{cases}C_6H_4NHC_6H_5\\C_6H_4NHC_6H_5\\OH\end{cases},$$

Derselbe steht zum Diamidotriphenylcarbinol in derselben genetischen Beziehung wie das Anilinblau, das Triphenylrosanilin zum Triamidotriphenylcarbinol, dem Rosanilin. — Ein jedenfalls mit dem erwähnten identischer, blaugrüner Farbstoff wird durch Einwirkung von Benzotrichlorid und Chlormetallen auf Diphenylamin erhalten. Auch andere secundäre Basen, wie Monomethylanilin liefern mit Benzotrichlorid blaugrüne Farbstoffe, die noch nicht näher untersucht sind, aber an technischem Werth weit hinter den aus tertiären Basen gebildeten zurückstehen.

Bildung des Diamidotriphenylcarbinols aus Benzoanilin.

Das Anhydrid des Diamidotriphenylcarbinols $C_6H_5C\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH\end{cases}$,

dessen Existenz man in den Salzen der Base anzunehmen berechtigt ist, besitzt mit dem Benzenyldiphenylamidin $C_6H_5C\begin{cases}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$ dieselbe empirische Zusammensetzung, aber eine durchaus verschiedene Constitution, welche die Verschiedenheit der Eigenschaften der beiden isomeren Basen begründet. Die im Vorhergehenden dargelegten Versuche zeigen, dass es lediglich von den Bedingungen, unter denen das Benzotrichlorid auf Anilin wirkt, abhängt, ob nach der von Limpricht bereits kennen gelehrten Reaktion Benzenyldiphenylamidin, oder aber Diamidotriphenylcarbinol entsteht. Wenn man demnach die beschriebenen Bildungsweisen der beiden Basen in Parallele setzen darf, so scheint es nicht ohne Interesse, auf eine zweite Bildungsweise des Diamidotriphenylcarbinols hinzuweisen, welche der von Gerhardt aufgefundenen Bildung des Benzenyldiphenylamidins aus Benzanilidchlorid $C_6H_5C\begin{matrix}=NC_6H_5\\Cl\end{matrix}$ und Anilin entspricht. Ich habe vor kurzem eine dem Benzanilid $C_6H_5CO.NHC_6H_5$ isomere Base, das Benzoanilin $C_6H_5CO.C_6H_4NH_2$ beschrieben, welche aus Phtalanil mittelst Benzoylchlorids gewonnen wird. Diese Base lässt sich nach vorliegenden Versuchen durch Behandlung mit Phosphorchlorid

und Anilin in ähnlicher Weise in Diamidotriphenylcarbinol überführen, wie das Benzanilid in Benzenyldiphenylamidin.

Erwärmt man Benzoanilin mit Phosphorchlorid (gleiche Moleküle) kurze Zeit am aufsteigenden Kühler, so erhält man eine klare, zähe Flüssigkeit, welche offenbar das Chlorid $C_6H_5-C(Cl)-C_6H_4NH$ darstellt und von dem entstandenen Phosphoroxychlorid durch Abdestilliren des letzteren getrennt wird. Versetzt man das Chlorid mit Anilin und concentrirter Schwefelsäure, so erfolgt eine energische Reaktion und man erhält durch gelindes Erwärmen eine Schmelze, welche sich in heissem Wasser mit derselben rothvioletten Farbe löst, welche der Lösung der Salze des Diamidotriphenylcarbinols eigenthümlich ist. Beim Eindampfen scheidet sich der Farbstoff aus; wenn derselbe auch noch nicht analysirt wurde, so lässt doch sein ganzes Verhalten über die Identität mit Diamidotriphenylcarbinol keinen Zweifel. Seine Bildung wird durch die Gleichung erläutert:

$$C_6H_5C(Cl)-C_6H_4NH + C_6H_5NH_2 = C_6H_5C<\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH,\ HCl\end{matrix}$$

Da das Benzoanilin der Parareihe angehört, so folgt aus dieser Bildung des Diamidotriphenylcarbinols, dass mindestens die eine Amidogruppe desselben zum Methankohlenstoff in der Parastellung sich befindet. Da ferner nach O. Fischer [1]) das Diamidotriphenylmethan mittelst salpetriger Säure in das von mir aus Benzotrichlorid und Phenol erhaltene Dioxytriphenylmethan übergeht, in welchem die Parastellung beider Hydroxylgruppen sehr wahrscheinlich ist [2]), so ist wohl die Folgerung begründet, dass der Eingriff des Benzotrichlorids bei beiden Anilinmolekülen in der Parastellung erfolgt.

Das Diamidotriphenylcarbinol ist, wie aus dem Vorhergehenden erhellt, die Muttersubstanz, von welcher die grünen Triphenylmethanfarbstoffe mit zwei Stickstoffatomen in derselben Weise sich ableiten wie das Methylviolett vom Rosanilin. Nachdem ich früher bereits das dem Aurin entsprechende Dioxytriphenylcarbinol (Benzaurin) beschrieben habe, so ist hiermit die Gruppe von Disubstitutionsderivaten des Triphenylcarbinols in gleicher Weise vervollständigt wie diejenige der Trisubstitutionsderivate.

$C_6H_5C<\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}$ (OH)

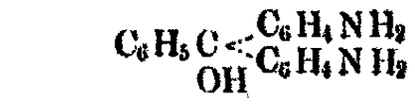
Dioxytriphenylcarbinol (Benzaurin)

$OHC_6H_4C<\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}$ (OH)

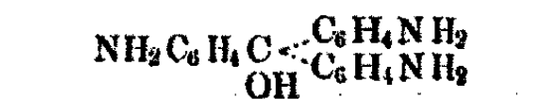
Trioxytriphenylcarbinol (Aurin)

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 206, S. 153.

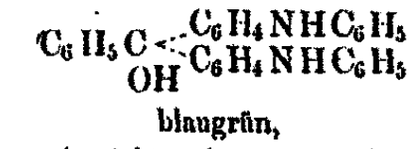
[2]) Diese Berichte XII, 1466.



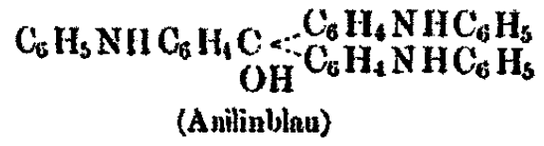
Diamidotriphenylcarbinol



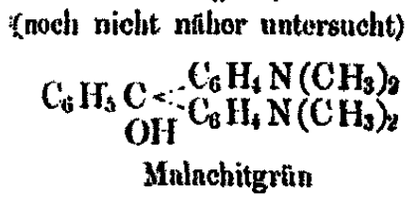
Triamidotriphenylcarbinol (Rosanilin)



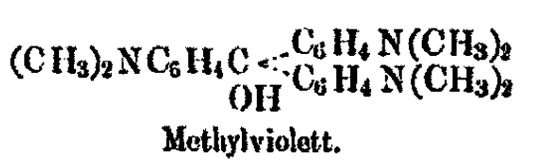
blaugrün,
(noch nicht näher untersucht)



(Anilinblau)



Malachitgrün



Methylviolett.

Sehr merkwürdig ist der Einfluss, welchen bei diesen durchaus analog construirten beiden Gruppen der Eintritt einer Hydroxylgruppe sowie einer Amidogruppe respective einer alkylirten Amidogruppe auf die physikalischen Eigenschaften der Verbindung ausübt. Die Eigenschaft zu färben, ist bei dem Dioxy- und Diamidotriphenylcarbinol, deren Salze violett sind, nur sehr wenig ausgeprägt, während die rothen Salze des Trioxy- und Triamidotriphenylcarbinols ausgesprochene Farbstoffe sind.

Die Verwandtschaft zur Faser kommt in hohem Grade dagegen den Tetraalkylderivaten des Diamidotriphenylcarbinols zu, deren Salze grüne Farbstoffe sind, während die Alkylderivate des Triamidotriphenylcarbinols blaue, respective violette Farbstoffe darstellen.

Die Theorie deutet die in der aromatischen Reihe zur Einführung von Hydroxyl- und Amidogruppen allgemein angewandten Methoden an, nach welchen man aus der Gruppe des Dioxy- und Diamidotriphenylcarbinols in die Gruppe des Trioxy- und Triamidotriphenylcarbinols wird gelangen können.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die specifische Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution von R. Přibram und Al. Handl (*Monatsh. f. Chem.* II, 643—715). In der sehr ausführlichen Abhandlung besprechen die Verfasser die Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Durchflusszeiten (»specifische Zähigkeit«) einer grossen Zahl flüssiger Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen und ziehen aus den gefundenen Resultaten eine Reihe theilweise auf unsicherem Boden ruhender Schlüsse, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

Pinner.

Ueber die Diffusion fester Körper in feste Körper von Alb. Colson (*Compt. rend.* **98**, 1074). Erhitzt man ein in Kienruss eingebettetes Eisenblech, so durchdringt nicht nur die Kohle das Eisen, es allmählich in Stahl, schliesslich in Gusseisen verwandelnd, sondern es diffundiren auch merkbare Eisenmengen in die Kohle. Bei genügend langem Erhitzen findet diese Diffusion schon bei 250° statt. Erhitzt man einen in Kienruss eingebetteten Klavierdraht in der Reduktionsflamme zur Rothgluth, so verliert derselbe an Gewicht. Platin zeigt bei gleicher Behandlung absolut nicht diese Eigenschaft. Platin vermag sich nicht mit Kohle zu verbinden, und es findet daher auch bei festen Körpern eine Diffusion nur dann statt, wenn sie auf einander zu reagiren vermögen. Ferner verliert reines Silber, wenn man es in reinem trockenem Chloralkali erhitzt, an Gewicht, und man beobachtet, wenn man bei Lichtzutritt arbeitet, dass das Alkalichlorid in Folge der Aufnahme von Chlorsilber braun wird. Unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs hat sich freies Alkali gebildet. Erhitzt man im Kohlensäurestrom ein polirtes Stück künstlichen Schwefeleisens auf einem Kupferblech, so gehen kleine Quantitäten Schwefel vom Eisen auf das Kupfer über. Wenn man endlich in einem Kohlentiegel einen von Kalk bedeckten Klavierdraht erhitzt, so nimmt der Draht an Gewicht zu und man kann im Eisen Calcium nachweisen. (Vergl. übrigens Marsden, *diese Berichte* XIV, 1193.)

Pinner.

Constitution der complexen aus der Wolframsäure entstehenden Mineralsäuren von D. Klein (*Bull. Soc. chim.* **36**, 527 bis 549). Verfasser weist auf die Analogie zwischen den isomeren Kieselduodeciwolframaten und Wolframsilicaten ($12WO_3 SiO_2 4M_2^IO + n$ resp. $n_1 Aq$) einerseits und den Borduodeciwolframaten ($12WO_3$, B_2O_3, $4R^IO + mAq$) und Wolframboraten ($9WO_3$, B_2O_3, $2R_2^IO + m_1 Aq$) andrerseits hin. Die beiden ersteren sind beständig gegen starke Säuren; nur durch starke Basen (Kali, Natron u.s.w.) zerfallen sie in Parawolframat und Kieselsäure; Boroduodeciwolframate liefern durch anhaltendes Kochen mit Säuren Wolframsäurehydrat und beständige Wolframborate. Alle Wolframborate geben mit überschüssigem Alkali Parawolframat und Polyborate. Die hypothetische, noch nicht isolirte Parawolframsäure, $5H_2O . 12WO_3 + xAq$, scheint 8 durch Basen und 2 durch Basen oder Säurereste ersetzbare Hydroxyle zu enthalten. Werden alle 10 durch Basen ersetzt, so erhält man Metawolframate, werden zwei davon durch Säurereste ersetzt, so entstehen die genannten complexen Mineralsäuren. — Weitere Aufschlüsse über die Constitution werden vom Studium des thermischen Verhaltens dieser Verbindungen erhofft.

Gabriel.

Ueber die colloïdale Wolframsäure und ihre Analogie mit Parawolframsäure von D. Klein (*Bull. soc. chim.* **36**, 643—644). Die colloïdale Wolframsäure Graham's ist vielleicht die noch unbekannte Parawolframsäure, $12WO_3 . 5H_2O$. Wird erstere nämlich bei 200° getrocknet, so verliert sie Wasser und der Rückstand hat die Zusammensetzung $12WO_3 . 4H_2O$ (oder Multiplum). Die complexen Verbindungen der Parawolframsäure (Kieselduodeci- und Borwolframate) scheinen ein loses Wassermolekül zu enthalten; das gleiche müsste alsdann auch für die colloïdale Wolframsäure der Fall sein.

Gabriel.

Zur Chemie der Platinmetalle von Th. Wilm (*Protok. d. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1) 517 und 560). Wenn man zur Darstellung reinen Palladiums die gewöhnliche Methode benutzt, d. h. aus der Lösung des Erzes, nach vorheriger Ausscheidung des Platins als Platinsalmiak, die übrigen Metalle durch Zink oder Eisen fällt, dann dieselben in Salpetersäure löst, um das Palladium wieder mittelst Quecksilbercyanid zu fällen, und das vermeintliche Cyanpalladium glüht, so erhält man nach dem Schmelzen im Knallgase einen Regulus von Palladium, der fast 20 pCt. Platin und ausserdem noch Iridium und Rhodium enthält. Der Regulus ist sehr spröde; durch Ausklopfen aus demselben erhaltenes Blech wird beim Glühen im Bunsen'schen Brenner ganz uneben und bedeckt sich bald mit Blasen. Um reines Palladium zu erhalten, muss man folgendermaassen verfahren: Das nach der Fällung des Platins als Platinsalmiak erhaltene Filtrat wird

mit einem Ueberschuss von Ammoniak gekocht und dann die abfiltrirte, viel Kupfer enthaltende Lösung mit Salzsäure behandelt. Hierbei scheidet sich nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag aus, der je nach der vorhandenen Menge der anderen Platinmetalle entweder aus dem fast reinen Palladoammoniumsalze, $Pd\,Cl_2\,2\,N\,H_3$, besteht, oder schmutzig gelb ist und dann noch das Rhodiumsalz, $Rh\,Cl_3\,5\,N\,H_3$, enthält. Diese letztere Verbindung ist in kaltem wässrigem Ammoniak unlöslich. Daher wird aus der ammoniakalischen Lösung bei wiederholter Fällung mit Salzsäure vollkommen reines $Pd\,Cl_2\,2\,N\,H_3$ ausgeschieden, welches ein hellgelbes, leichtes, krystallinisches, aus federförmig gebogenen Nadeln bestehendes Pulver bildet. Wird das vom ersten Niederschlage des Palladiumsalzes erhaltene Filtrat, das die übrigen Metalle wahrscheinlich als complicirte Ammoniumverbindungen enthält, eingeengt, so scheidet sich beim Erkalten ein rothgelbes Pulver aus, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Ammoniaklösung und durch Fällung mit Salzsäure die vollkommen reine Rhodiumverbindung $Rh\,Cl_3\,5\,N\,H_3$ in kleinen, blitzenden, hellgelben Prismen erhalten werden kann. Jawein.

Ueber Sulfurylhyperoxyd von D. Mendelejew (*Protok. d. Journ. d. russ. phys-chem. Gesellsch.* 1881 (1) 561). Da die Ueberschwefelsäure von Berthelot sowohl ihrer Entstehung nach, als auch den ihr eigenen Reaktionen und Eigenschaften nach vollkommen den eigentlichen Hyperoxyden, dem $H_2\,O_2$ und $Ba\,O_2$, entspricht, so ist auch die Benennung Ueberschwefelsäure nicht richtig gewählt, was jedoch ganz erklärlich ist, da ja das $Mn\,O_2$ und $Pb\,O_2$, die durchaus nicht den Charakter eines Hyperoxyds besitzen und Salze bilden, auch Hyperoxyde genannt werden. Richtiger wäre es, letztere Dioxyde zu nennen. Die höchste Oxydationsstufe der Chroms, die blaue Verbindung, $Cr_2\,O_7$, dagegen muss als ein Hyperoxyd des Chroms oder als Chromylhyperoxyd angesehen werden. Will man also der Ueberschwefelsäure eine ihrem Charakter entsprechende Benennung geben, so muss sie Sulfuryl- oder Schwefelhyperoxyd genannt werden. Nimmt man diese Betrachtungsweise an, so erhält man folgendes Schema für die möglichen Oxyde der Elemente: Ein Element giebt, den ihm innewohnenden Eigenschaften entsprechend, entweder eine Base oder eine Säure (nur wenige Elemente geben indifferente Oxyde), welche die Fähigkeit besitzen, Salze zu bilden, die dem Typus des Wassers entsprechen und nach denen die sogenannte Werthigkeit der Elemente oder ihre Stelle im System der Elemente bestimmt wird. Nur nach der Bildung des höchsten Salze bildenden Oxyds können die Elemente noch weiter ein Hyperoxyd, dem Typus des Wasserstoffhyperoxyds entsprechend, bilden. Es ist gar kein Grund vorhanden zur Annahme, dass Wasserstoff, Baryum und a. m. noch höhere Oxydationsstufen

bilden könnten und dann vielleicht wieder Säuren geben würden. Das Sulfurylhyperoxyd bestätigt vollkommen die eben angeführte Voraussetzung und lässt erwarten, dass noch für viele andere Elemente ähnliche, eigenthümliche Hyperoxyde entdeckt werden. Jawein.

Ueber Chromocyankalium von H. Moissan (*Compt. rend.* **93**. 1079). Setzt man zu einer Lösung von essigsaurem Chromoxydul Cyankaliumlösung im Ueberschuss, so scheidet sich unter starker Erwärmung ein grüner Niederschlag aus, während die Flüssigkeit sich intensiv gelb färbt. Ueberlässt man die Masse 8 Tage sich selbst, so scheiden sich meist hellgelbe Nadeln in reichlicher Menge ab. Durch Auflösen in destillirtem Wasser und Verdampfen bis zur Krystallisation erhält man das Salz $K_4 Cr Cy_6$ in hellgelben Krystallen, die bei 20° in etwa 3 Theilen Wasser sich lösen, an der Luft vollkommen haltbar sind, beim Erhitzen in Stickstoff, Cyankalium und kohlehaltiges Chrom zerfallen, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt Kohlenoxyd, mit verdünnter Schwefelsäure Blausäure liefern, durch Oxydationsmitttel in Chromicyankalium übergehen, also vollständig wie Ferrocyankalium sich verhalten. Die Lösung des Salzes zeigt bei spectroskopischer Beobachtung völlige Absorption des Violet, schwächere Absorption des Blau und drei dunkle Streifen im Grün. Mit Mangan-, Zink- und Cadmiumsalzen giebt die Lösung einen weissen, mit Blei- und Silbersalzen einen gelben, mit Chromoxydulsalzen einen schwärzlichen, mit Eisenoxydulsalzen einen charakteristischen, orangerothen Niederschlag. Es schmeckt wie Blutlaugensalz und ist ebenso wenig giftig wie dieses.

Pinner.

Studien über das Silberoxydul von W. Pillitz (*Zeitsch. anal. Chem.* **21**, 27). Die Silberverbindungen sind alle mit Ausnahme des Silberoxyduls mit Hülfe des einwerthigen Silberatoms in Structurformeln ausdrückbar. Es war desshalb von Interesse, das bei so verschiedenen chemischen Processen, die scheinbar so heterogener Natur sind, sich bildende Silberoxydul näher zu untersuchen, um zu ermitteln, ob der Körper $Ag_4 O$ wirklich als chemisches Individuum existirt. Es wurde zunächst der Niederschlag untersucht, welcher durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung von Antimonoxyd in Natronlauge entsteht. Wird derselbe mit Ammoniak behandelt, so bleibt das Oxydul als schwarzer Niederschlag zurück. Dieser Niederschlag ergab sich nun nach sorgfältigen Analysen, wegen deren auf das Original verwiesen werden muss, als ein variables Gemenge von metallischem Silber, metallischem Antimon und Silberoxyd. Der Process kann in der Weise gedacht werden, dass sich zunächst Silberoxyd ausscheidet, und das Antimonoxyd in der alkalischen Lösung, theils auf Kosten des Silberoxyds, theils mittelst seines eigenen Sauerstoffs, in Antimon-

säure verwandelt wird, wobei ein Theil des Antimonoxyds zu Metall reducirt wird, etwa nach der Gleichung:

$$2\,AgNO_3 + 6\,SbO_2K + 2\,KOH = Ag_2 + Sb_2 + 4\,SbO_3K + 2\,KNO_3 + 2\,KOH$$

Ein Theil des Silberoxyds fällt indess unverändert nieder. Die bisher angenommene Reaktion nach dem Schema:

$$4AgNO_3 + SbO_2K + 4KOH = SbO_3K + Ag_4O + 4KNO_3 + 2H_2O$$

entbehrt jeder Begründung. Die Entscheidung, ob Antimon mit dem Silber in Form einer chemischen Verbindung vorhanden ist, sowie die Untersuchung der übrigen Reaktionen, bei welchen sich das sogenannte Silberoxydul bildet, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten. WIN.

Organische Chemie.

Ueber Amidosäuren mit bivalenten Alkoholradikalen und **Ueber Aldehydosulfite der Amine und Amidosäuren** von H. Schiff (*Gazz. chim.* XI, 451—468, s. *diese Berichte* XIV, 2827 u. 2828).

Ueber β-Chlorallylchlorür ($CHCl:CH.CH_2Cl$) und einige Derivate desselben von P. van Romburgh (*Bull. soc. chim.* **36**, 549 bis 557). Hübner und Geuther (*Jahresber.* 1860, 305) erhielten aus Acroleïn und Phosphorpentachlorid Acroleïnchlorür (Allylidenchlorid) $CH_2:CH.CHCl_2$; als Nebenprodukt entsteht ein Isomeres (Sdp. 102°), welches nach Geuther (*ibid.* 1864, 333) mit Reboul's Dichlorglycid (*ibid.* 1860, 460) identisch sein soll. Da sich letzteres indess als ein Gemisch von α- und β-Chlorallylchlorid (Sdp. 94° resp. 106°) ergeben hat (vgl. Friedel und Silva, *diese Berichte* V, 649; Henry, *ibid.* 187 und 965), so hat Verfasser die Hübner-Geuther'schen Versuche wieder aufgenommen. Zur Darstellung grösserer Mengen Acroleïns werden in einem Digestionskolben mit rundem Boden von circa 1.5 l Capacität 100 g Kaliumhydrosulfat und 50 g (zuvor auf 170° erhitztes) Glycerin eingetragen und erwärmt. An den Kolben schliesst sich ein Kühler und eine mit Eis gekühlte Vorlage mit Abzugsrohr. Nach Vollendung der Reaktion wird das Destillat in einem Scheidetrichter von der unteren, wässrigen Schicht befreit und in Eis gekühlt aufbewahrt. Der noch warme Kolben wird von Neuem mit den gleichen Gewichtsmengen beschickt, erhitzt u. s. w. und man kann auf diese Weise, da nur die erste Portion sich aufbläht, in demselben Kolben 300 g Glycerin umsetzen. Aus den wässrigen Schichten des Destillats werden durch Erhitzen auf dem Wasserbad noch ziemlich bedeutende Mengen Acroleïn isolirt und mit der Hauptmenge vereint, durch Schütteln mit Bleioxyd, Destillation, eintägige Berührung mit

Chlorcalcium und Absieden gereinigt. Die Ausbeute betrug 33—35 pCt. des Glycerins. Das Produkt zeigte sich in 200 mm langer Schicht optisch völlig inaktiv; es wurde mit Phosphorperchlorid behandelt und zur Abscheidung der niedrig siedenden Antheile auf 120° erhitzt, darnach Destillat und Rückstand mit viel kaltem Wasser von Phosphoroxychlorid befreit. Hat man einen Ueberschuss von Phosphorchlorid angewandt, so ist der Rückstand wenig gefärbt, andernfalls braun oder verkohlt. Aus dem unter 120° siedenden Antheil ward durch sehr lang fortgesetzte Fraktionirung Allylidenchlorid, $CH_2:CH.CHCl_2$, Sdp. 85° (mit allen seinen Eigenschaften; es zeigte sich in 200 mm langer Schicht inaktiv) und eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 109 — 110° isolirt. Letztere besitzt der Analyse und Dampfdichte zufolge die Formel $C_3H_4Cl_2$, die Dichte 1.226 bei 15° und ist inaktiv. Den Eigenschaften nach scheint sie identisch mit Friedel und Silva's β-Chlorallylchlorid, $CHCl:CH.CH_2Cl$ (Sdp. 107°, spec. Gew. 1.25 bei 15° und 1.218 bei 25°), welches aus symmetrischem Dichlorhydrin und Phosphoroxychlorid oder Phosphorsäureanhydrid (vgl. Hartenstein, *Jahresber.* 1873, 328) erhalten wurde. Letzterer Autor gab den Siedepunkt zu 109°, die Dichte zu 1.233 bei 17.5° an (der Verfasser findet 110° bei Wiederholung der Versuche) und stellte die Formel $CH_2Cl.C.CH_2Cl$ (mit Doppelbindung) auf. Um zwischen den beiden Formeln zu entscheiden hat Verfasser die bei 109—110° siedende Substanz in das Chloradditionsprodukt übergeführt: ist letztere Formel richtig, so muss ein α-β-Dichlorpropylenchlorid, $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$, nach ersterer ein α-β-Dichlorpropylidenchlorid, $CH_2Cl.CHCl.CHCl_2$, entstehen, welches sich auch durch Anlagerung von Cl_2 an Allylidenchlorid, $CH_2:CH.CHCl_2$, bilden kann. Der Versuch zeigte, dass sowohl aus Allylidenchlorid wie aus der bei 109—110° siedenden Flüssigkeit das nämliche Tetrachlorid, $C_3H_4Cl_4$ [Sdp. 179—180°, Dichte 1.521 bei 15° (inaktiv) — es entsteht auch aus Hartenstein's Verbindung $C_3H_4Cl_2$, während Hübner den Siedepunkt zu 171°, Fittig und Pfeffer, *Jahresber.* 1865, 504, zu 164° angeben] hervorgeht, so dass also die bei 109—110° siedende Flüssigkeit als β-Chlorallylchlorid aufzufassen ist. Allylidenchlorid verwandelt sich mit gesättigter Salzsäure 10 Stunden auf 100° erhitzt auf noch zu erklärende Weise in β-Chlorallylchlorid. Aus letzterer Substanz wird durch 30stündige Digestion mit einer zur Umsetzung genügenden Menge Kalilauge β-Chlorallylalkohol, $CHCl:CH.CH_2OH$, gewonnen: das Reaktionsprodukt reagirt sauer, ist braun und bildet zwei Schichten; aus der unteren, wässrigen wird durch überschüssige Pottasche der gelöste Antheil des gebildeten Alkohols abgeschieden und mit der Hauptmenge vereint, getrocknet und mehrfach fraktionirt. Der Alkohol siedet bei 153°, besitzt die Dichte 1.162 bei 15°, schmeckt

brennend, pfefferartig und zieht auf die Haut gebracht Blasen. Der Chlorgehalt sowohl dieser Substanz wie des vorher genannten Tetrachlorids, $C_3H_4Cl_4$, konnte nicht nach Carius (5 Stunden bei 240 bis 250°), sondern musste nach Liebig durch Glühen mit Kalk bestimmt werden. Gabriel.

Ueber die Zersetzung der ameisensauren Salze bei Gegenwart von Wasser von J. Riban (*Compt. rend.* **98**, 1082). Verfasser hat bei Fortsetzung dieser Versuche, über deren ersten Theil in *diesen Berichten* XV, 77 referirt worden ist, der Zersetzung des ameisensauren Kupferoxyds besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Erhitzt man eine Lösung von Kupferformiat zum Kochen, so scheidet sich ein hellgrünes, unlösliches Krystallpulver, basisches Kupferformiat, $Cu(CHO_2)_2 . 2CuO_2H_2$, ab. Bei fortgesetztem Kochen wird dieses Salz allmählich unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Kupferoxydul zerlegt. Dasselbe findet statt, wenn man Kupferformiat lange Zeit (ca. 200 Stunden) in geschlossener, luftleerer Röhre auf 100° erhitzt, wobei die Zersetzung nach folgender Gleichung erfolgt:

$$2\,Cu(CHO_2)_2 + H_2O = Cu_2O + CO_2 + 3\,CH_2O_2.$$

Ausserdem entstehen 4—5 Volumprocent Wasserstoff, Spuren von metallischem Kupfer, aber kein Kohlenoxyd. — Bei 175° findet dagegen, je nach der Dauer des Erhitzens, eine Reihe von Reaktionen statt. So erhält man nach

	1 St.	3 St.	9 St.	24 St.	36 St.	49 St.	72 St.	99 St.	119 St.
CO_2	27.0	40.7	76.7	82.1	91.4	92.0	91.6	90.9	89.6
H	5.3	19.9	52.7	57.7	59.8	57.6	48.7	48.5	48.4

Wie man sieht, entsteht zunächst nur wie beim Erhitzen auf 100° Kohlensäure (neben Kupferoxydul), letzteres aber beginnt seinerseits (nach Riban lediglich durch Contaktwirkung) auf die freie Ameisensäure zu reagiren und zersetzt dieselbe zu CO_2 und H_2, so dass schliesslich nach der Gleichung:

$$Cu_2O + CO_2 + 3\,CH_2O_2 = Cu_2O + 4\,CO_2 + 3\,H_2$$

auf 8 Volume CO_2 6 Volume H entstehen. Während dieser Zeit (24 Stunden) bleibt das entstandene Kupferoxydul fast völlig intact, dann aber d. h. sobald sämmtliche freie Ameisensäure verschwunden ist, wirkt der Wasserstoff reducirend auf das Kupferoxydul:

$$Cu_2O + 4\,CO_2 + 3\,H_2 = 2\,Cu + 4\,CO_2 + 2\,H_2 + H_2O,$$

und es vermindert sich die Menge des Wasserstoffs der Kohlensäure gegenüber wiederum, bis das Verhältniss beider wie 1 : 2 ist, was nach ungefähr 72 Stunden erreicht ist. Durch besondere Versuche hat dann Hr. Riban dargethan, dass beim Erhitzen von Kupferoxydul mit verdünnter Ameisensäure in den ersten 24 Stunden das Oxydul fast völlig unverändert bleibt, während die Säure völlig zersetzt wird und dass bei weiterem Erhitzen auf 175° der entstandene Wasserstoff

wieder allmählich verschwindet und metallisches Kupfer gebildet wird. — Ameisensaures Quecksilber wird beim Erhitzen auf 175° lediglich in metallisches Quecksilber, Kohlensäure und Ameisensäure:

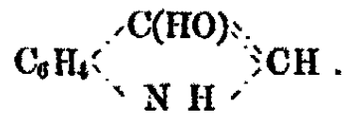
$$Hg(CHO_2)_2 = Hg + CO_2 + CH_2O_2$$

zerlegt. Dagegen vermag das beim Erhitzen von Silberformiat zunächst entstehende metallische Silber die frei gewordene Ameisensäure ebenfalls in CO_2 und H_2 zu zersetzen. Pinner.

Ueber die Zersetzung einiger essigsaurer Metallsalze bei Gegenwart von Wasser. Erzeugung mancher Minerale in Krystallen von J. Riban (*Compt. rend.* **98**, 1140). Wie früher das Verhalten der ameisensauren Salze beim Erhitzen mit Wasser auf 175°, hat Hr. Riban jetzt das der Acetate untersucht und gefunden, dass diese weit beständiger sind, dass zwar bei den Salzen der Metalle der Magnesiumgruppe eine partielle Zerlegung des Salzes in sich ausscheidendes Oxyd und freie Säure eintritt, dass jedoch ein Zerfall der Essigsäure in CO_2 und CH_4 niemals eintritt. Freilich können durch Einwirkung des Metalloxyds in sekundärer Reaktion gasförmige Produkte auftreten. So liefert das essigsaure Eisenoxydul beim Erhitzen neben schwarzem Eisenoxydul geringe Mengen (2—5 ccm) Wasserstoff, herrührend von der Zersetzung des Wassers durch das Eisenoxydul. Das essigsaure Uranoxyd liefert gut krystallisirtes Uranoxyd, $U_2O_3 . 2H_2O$, in hexagonalen Prismen. Kupferacetat liefert nach langem Erhitzen Kupferoxydul in glänzenden Krystallen und Kohlensäure, Silber- und Quecksilberacetat metallisches Silber resp. Quecksilber und Kohlensäure.

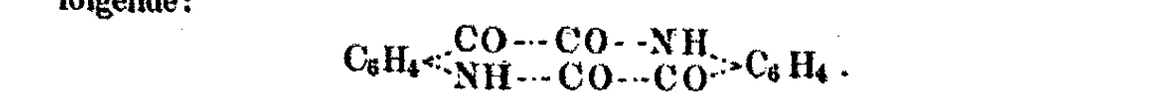
Pinner.

Zur Uebersicht der Indigogruppe von N. Ljubawin (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1) 558). Als Basis der Indigogruppe muss das zu den Pyrrolen gehörige Indol betrachtet werden. Alle übrigen Indigoverbindungen werden dann Substitutionsprodukte sein, welche infolge von Ersetzung des Wasserstoffs durch verschiedene Elemente entweder aus dem Indol, C_8H_7N, oder dem (hypothetischen) Hydrindol, C_8H_9N, oder dem Diindol, $C_{16}H_{14}N_2$, entstanden sind. Zu den substituirten Indolen gehören: das Indoxyl, C_8H_7NO, die Indoxylsäure, $C_9H_7NO_3$, und das Aethylindoxyl, $C_8H_6(C_2H_5)NO$. Für das Indoxyl, welches sich zum Indol ebenso verhält wie das Phenol zum Benzol, muss die Strukturformel von Baumann angenommen werden:

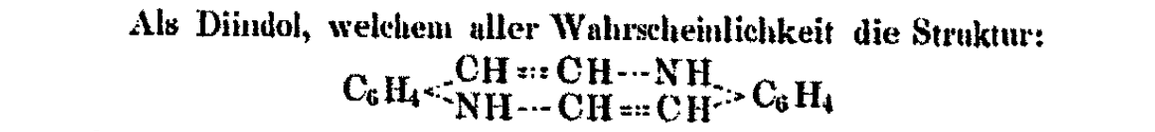


Die von Baeyer durch Reduktion der Nitrosoäthylindoxylsäure erhaltene Amidoverbindung ist wahrscheinlich eine Hydrazinverbindung. Zu den substituirten Hydrindolen gehören: das Oxindol, das Dioxindol und das Isatin. Dem Isatin entspricht höchst wahrscheinlich die ver-

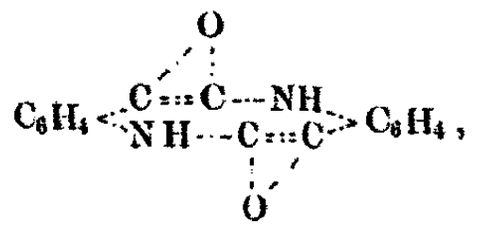
doppelte Molekularformel $C_{16}H_{10}N_2O_4$ und die Struktur desselben ist folgende:



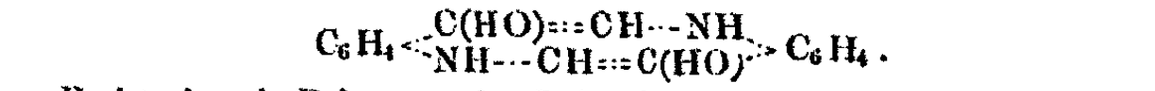
Als Diindol, welchem aller Wahrscheinlichkeit die Struktur:



zukommt, muss das Indolin von Schützenberger angesehen werden. Das Indigotin und der weisse Indigo müssen Substitutionsderivate des Diindols sein. Die Constitution des Indigotins lässt sich am wahrscheinlichsten durch folgende Formel ausdrücken:



nach welcher dasselbe ein Oxyd sein würde, ganz analog dem Allylenoxyd. Dem weissen Indigo entspricht wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O_2$ und die Strukturformel:



Er ist also ein Polymeres des Indoxyls. Jawein.

Eine Berichtigung von N. Ljubawin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1) 560). In Anbetracht der Erwähnung des vom Verfasser dargestellten »Valeridins«, $C_{10}H_{19}N$, in einer Arbeit von Lipp (*diese Berichte* XIV, 1749) macht Ljubawin darauf aufmerksam, dass das in einer vorläufigen Mittheilung beschriebene Valeridin (*J. d. russ. chem. Gesellsch.* 1871, 220) später als Diamylamin, $C_{10}H_{23}N$, erkannt wurde (*J. d. russ. chem. Gesellsch.* 1873, 343) Jawein.

Anleitung zur Bestimmung der Isomerie von Alkoholen und Säuren mit Hülfe von Aetherifikationsdaten von N. Menschutkin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881 (1) 562). Zur Bestimmung der Isomerie organischer Verbindungen werden 3 Methoden angewandt: die synthetische, die analytische und eine Methode, welche man die Methode ähnlicher Umwandlungen nennen könnte. Bei Anwendung der letzteren werden die sich bei ähnlichen Reaktionen isomerer Verbindungen bildenden Produkte entweder qualitativ oder quantitativ untersucht. Als erster Fall einer Anwendung der quantitativen Methode ähnlicher Umwandlungen ist nun die Bestimmung der Isomerie von Alkoholen und Säuren nach der Geschwindigkeit und Ausdehnung der Esterbildung anzusehen. Bei Ausführung dieser Methode wird der zu untersuchende Alkohol oder die Säure mit einer äquivalenten Menge von Essigsäure resp. Isobutylalkohol zusammengebracht, dann unter den erforderlichen Bedingungen die

Anfangsgeschwindigkeit und die Grenze der Aetherifikation bestimmt und nun eine Vergleichung der erhaltenen Data mit denjenigen angestellt, welche schon früher für bekannte Alkohole und Säuren festgestellt sind. Diese Data und genauere Angaben über die Ausführung sind in *diesen Berichten* X, 1728, 1898; XI, 1507, 2117, 2148; XII, 2168; XIII, 1812 zu finden. Vergleicht man die Anwendbarkeit der neuen Methode mit derjenigen des Oxydationsverfahrens, so lässt dieselbe, wenn nur genügendes Beobachtungsmaterial vorliegt, z. B. die Bestimmung der Isomerie ungesättigter und zweiatomiger Alkohole sehr gut zu, während das Oxydationsverfahren in diesen Fällen noch nicht anwendbar ist. Als wichtiger Vorzug der neuen nicht viel Zeit erfordernden Methode muss hervorgehoben werden, dass zur Ausführung derselben nur 2 g des zu untersuchenden, wasserfreien Alkohols oder 3—4 g der Säure erforderlich sind. Nicht anwendbar ist sie nur in den Fällen, wenn der entstehende Ester bei der Versuchstemperatur zersetzbar ist. — Ein hervorragendes Interesse gewinnen die Aetherifikationsdata noch dadurch, dass sie die Möglichkeit gewähren, die bei der Reduktion ungesättigter Säuren z. B. stattfindende Anlagerung der Wasserstoffatome zu verfolgen (*diese Berichte* XIV, 2632). Noch viel wichtiger sind jedoch die Fälle, in welchen die Anlagerung zweier Wasserstoffatome an ein Kohlenstoffatom zu beobachten ist, wodurch also die Zweiwerthigkeit des Kohlenstoffs bewiesen wird (*diese Berichte* XIV, 163 und 2631). Jawein.

Einfluss der Wärme und der Menge des Glycerins auf die Zersetzung der Oxalsäure von Lorin (*Compt. rend.* 98, 1143). Verfasser erwähnt eine Reihe von Darstellungen von Ameisensäure, aus denen hervorgeht, dass die Menge des Glycerins ohne erhebliche Verminderung der Ausbeute auf eine sehr kleine Quantität reducirt werden kann und dass beim vorsichtigen Erwärmen der Oxalsäure allein man mehr als $^2/_3$ der theoretischen Menge Ameisensäure zu erhalten vermag. Planer.

Synthese einiger neuer organischer Körper mit Hilfe der Elektrolyse des Wassers und verschiedener saurer, alkalischer und alkoholischer Lösungen mit Kohleelektroden von A. Bartoli und G. Papasogli (*Gazz. chim.* XI, 468—480). Die Verfasser machen weitere, ins Einzelne gehende Mittheilungen über den schon berührten Gegenstand (vergl. *diese Berichte* XIV, 2241), von denen noch folgendes hervorzuheben ist. Der Graphit unterscheidet sich bei seiner Anwendung als positive Elektrode für alkalische Lösungen von künstlicher Kohle dadurch, dass er eine schwarze Lösung liefert, während Kohle eine nach der Filtration fast farblose Flüssigkeit entstehen lässt. — Die schwarze Substanz, in welche die als positive Elektrode verwendete Kohle, zumal bei Elektrolyse von Säuren und von Wasser, in geringerem Grade von Alkalien (weil diese auf sie lösend wirken)

zerfällt, bildet ein Pulver, dessen Theilchen wie Steinkohle glänzen, ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, kaum löslich in Wasser, löslich in Alkalien und concentrirter Schwefelsäure, vom specifischen Gewicht 1.7, enthält Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und wird durch Oxydationsmittel leicht in Mellithsäure und andre Benzolcarbonsäuren verwandelt. Schon die atmosphärische Luft wirkt langsam auf die wässrige Lösung in dieser Weise ein. Besonders auffallend aber, unter Wärmeabgabe und Kohlensäurebildung, findet die Oxydation durch eine alkalische Lösung von Natriumhypochlorit statt. Wegen der leichten Umwandlung in Mellithsäure erhält der schwarze Körper den Namen Mellogen oder Mellithogen. — Bei der Elektrolyse alkalischer Phenollösung unter Anwendung von Kohle als positive Elektrode wird eine braune Flüssigkeit erhalten, aus welcher Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung einen dunkelbraunen Niederschlag fällt, der sich in den meisten Lösungsmitteln schwer löst mit Ausnahme von Aceton, Aether und Alkohol. Er ist sauer und giebt nicht krystallisirbare Salze. In alkoholischer oder alkalischer Lösung mit Silbernitrat versetzt, liefert die Substanz einen braunen Niederschlag, der sich nach dem Auswaschen mit Wasser vollständig löst zu einer Flüssigkeit, welche im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden roth erscheint. Durch Kochen mit Säuren zerfällt die Substanz in ein zweites braunes Harz, dessen Silberverbindung in Lösung roth gefärbt ist und grün fluorescirt, und einen rothbraunen, in Aether löslichen Körper, welcher ebenfalls eine fluorescirende Silberverbindung bildet und wie auch der Mutterkörper alkalische Kupferlösung reducirt. Ausserdem wurde unter den Oxydationsprodukten des Phenols eine Säure von 93° Schmelzpunkt gefunden, welche alkalische Kupferlösung reducirt.

Mylius.

Derivate des Benzylthymols von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XI, 433—436). Aus dem bereits beschriebenen Benzylthymol (*diese Berichte* XIV, 2834) wurde der zugehörige Methyläther als alkohollösliche, harte, glänzende, farb- und geruchlose Prismen von 89—90° Schmelzpunkt erhalten. Der Methyläther des Dibenzylthymols ist flüssig. (Letzterer wurde nicht analysirt.) Der Benzylthymol-Benzoësäureäther krystallisirt schwierig, da er sich aus übersättigter Lösung anfänglich als Oel ausscheidet, welches erst später erstarrt. Er löst sich in Alkohol und Aether, erweicht bei 60° und schmilzt zwischen 75 und 80°. — Die früher erwähnte Acetylverbindung des Bibenzylthymols zersetzt sich beim Kochen mit Alkali unter Abscheidung einer krystallisirten Verbindung von der procentischen Zusammensetzung des Bibenzylthymols, aber dem abweichenden Schmelzpunkt 112° (statt 76°).

Mylius.

Ueber Benzyloxyphenylessigsäure und Paramethyl-Benzyloxyphenylessigsäure von G. Mazzara (*Gazz. chim.* XI, 436—439).

Die erste der genannten Säuren $C_6H_4 : \begin{matrix} OCH_2 . COOH \\ CH_2 . C_6H_5 \end{matrix}$, wurde durch Erhitzen von 12 g Benzylphenol mit 7 g Monochloressigsäure zum Schmelzen und allmählichen Zusatz von 50 g Kalilauge von 1.35 spec. Gewicht, Verdünnen mit Wasser nach dem Erkalten, Ansäuern und Uebersättigen mit kohlensaurem Ammoniak, Abfiltriren des überschüssigen Benzylphenols und Fällen mit Salzsäure als 0.5 g nach der Reinigung aus Alkohol farb- und geruchlose, in Aether und Alkohol lösliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 100° erhalten. — Die Paramethylbenzyloxyphenylessigsäure,

$$CH_3 . C_6H_3 : \begin{matrix} OCH_2 . COOH \\ CH_2 . C_6H_5 \end{matrix},$$

wurde auf ähnliche Weise unter Anwendung von Benzylcresol dargestellt. Sie bildet warzenförmige Gruppen nadliger Krystalle, welche sich in Aether und Alkohol lösen und bei 109—111° schmelzen. Die Barytsalze beider Säuren sind allem Anschein nach wasserfrei.

Mylius.

Ueber Aethylnaphtalin und einige seiner Derivate von C. Marchetti (*Gazz. chim.* XI, 439—442). Zur Reinigung des Aethylnaphtalins (*diese Berichte* XIV, 2241) wurde der bei 245 — 260° siedende Antheil in 10 Theilen heissen Weingeistes gelöst mit 1.5 Theilen Pikrinsäure versetzt und erkaltet. Der Schmelzpunkt des entstandenen Pikrats lag bei 71°. Das daraus erhaltene Aethylnaphtalin siedete bei 251°, hatte bei 0° das Volumgewicht 1.0078 und lieferte eine Monosulfosäure, deren Bleisalz krystallisirt. Das daraus erhaltene Aethylnaphtol ist nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 98°.

Mylius.

Einwirkung von Natriumäthylat auf einige Bromverbindungen der aromatischen Reihe von Luigi Balbiano (*Gazz. chim.* 1881, 396 — 419). Nach Digestion von äquivalenten Mengen Natriumäthylat und gewöhnlichem Bibrombenzol in alkoholischer Lösung bei 185—190° während 9 Stunden, wobei starke Gasabspaltung erfolgte, schied sich aus dem Röhreninhalt auf Zusatz von wenig Wasser Bibrombenzol in Flocken aus, durch mehr Wasser eine Flüssigkeit, deren von 156 — 233° siedender Antheil mit rauchender Salpetersäure Krystalle vom Schmelzpunkt 85—87° und ungefähr dem Stickstoffgehalt (8.81 pCt.) des Nitrophenetols, weniger lösliche vom Schmelzpunkt 125 — 126° und dem Bromgehalte des 1.4 Nitrobrombenzols (39.24 pCt. Br) und endlich Krystalle von gleichem Bromgehalt und dem Schmelzpunkt 43—44° des 1.2 Bromnitrobenzols lieferte. Neben den Muttersubstanzen dieser Körper war auch Essigsäure in dem ursprünglichen Reaktionsprodukt vorhanden.

Einwirkung von Bromanissäure-Aethyläther auf Natriumäthylat. Bromanissäure, sowohl nach dem Verfahren von

Cahours, wie nach Salkowsky dargestellt vom corr. Schmelzpunkt 218—218.5° (entgegen den Autoren) wurde in den bei 73.5—74° (corr.) schmelzenden Aethyläther verwandelt und letzterer mit einer Lösung der äquivalenten Menge Natrium in seiner zehnfachen Menge Alkohol am Rückflusskühler erhitzt, wodurch als Produkt nur bromanissaures Natron erhalten wurde. — Trocknes Natriumäthylat mit der äquivalenten Menge Bromanissäureäther während 20 Stunden auf 160 bis 180° erhitzt lieferte nach dem Verdünnen des Produktes mit Wasser in letzterem gelöst eine sehr geringe Menge des Salzes einer Säure von 213° Schmelzpunkt und 34.36 pCt. Bromgehalt, während sich ein im Wasser unlösliches Harz abschied. Durch Destillation des letztern mit Wasserdampf wurden Krystalle erhalten, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei 60—60.5° (corr.) schmolzen und den Bromgehalt des Bromanissäureäthyläthers besassen (30.76 pCt.). Aus ihnen wurde eine bei 211.5—212° (corr.) schmelzende Säure erhalten, deren Bromgehalt (32.65 pCt.) der einer Bromanissäure war. Sie wird daher als eine der gewöhnlichen isomere Bromanissäure betrachtet. Im Zinksalz $(C_8H_6BrO_3)_2Zn \cdot 4\,H_2O$, welches bei 145° erweicht, wurde eine Wasserbestimmung ausgeführt. (Das Zinksalz der gewöhnlichen Säure enthält 3 H_2O und verändert sich selbst bei 180° nicht.) Durch Reduktion der Säure in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam wurde gewöhnliche, bei 183 — 184° schmelzende Anissäure erhalten. — Durch Digestion von 2 Molekülen Natriumäthylat mit 1 Molekül Bromanissäureäther bei 170° während 20 Stunden entstand unter Zersetzung von 9 pCt. des angewendeten Aethers das in Wasser lösliche Salz einer Säure welche als Barytsalz gereinigt (letzteres ist leichter löslich als bromanissaurer Baryt) aus heissem Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden konnte, die in kaltem Wasser schwer, leichter in Alkohol und Aether löslich sind und bei 149 — 150° schmelzen, nachdem sie bei 145° erweicht sind. Ihre Zusammensetzung ist allem Anschein nach $C_{40}H_{47}Br_4O_{23}$, die des Barytsalzes $C_{40}H_{41}Br_4O_{23}Ba_3 + 21\,H_2O$.

Myllus.

Eine Molekularverbindung zwischen Campher und Aldehyd von P. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* **36**, 650—652). Wie mit Alkohol, Salpeter-, Essig-, Salzsäure u. s. w. (vgl. *diese Berichte* XIII, 1982) verbindet sich Campher mit Aldehyd. Die Verbindung hebt sich, wenn eine wässrige Lösung von Aldehyd mit Campher geschüttelt wird, als eine ölige Schicht an die Oberfläche, zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur in ihre Componenten, indem Aldehyd entweicht, und ihre Zusammensetzung wechselt mit den Mengenverhältnissen, in denen die beiden Componenten angewandt wurden. Durch reines Wasser wird die Verbindung ebenfalls zerlegt, nicht aber, wenn selbiges gewisse Mengen Aldehyd enthält. Die Cyanverbindung des Cam-

phers ist dagegen beständig gegen Wasser (vgl. Haller, *diese Berichte* XII, 274). Aceton tritt nicht mit Campher zusammen.

Gabriel.

Ueber Inversion des Zuckers mit Hülfe von Kohlensäure von E. Maumené (*Bull soc. chim.* 36, 652—653). Verfasser glaubt und hat annähernd gefunden, dass die von von Lippmann (*diese Berichte* XIII, 1522 ff.) aufgefundene Drehung einer durch Kohlensäure invertirten Rohrzuckerlösung (—44°) auch durch Inversion mit sehr verdünnter Säure, wie Schwefelsäure u. s. w. erreicht werden kann. Verfasser wiederholt, dass Inactose aus gleichen Gewichtstheilen (oder Aequivalenten) Zucker und (reinem, neutralem) Silbernitrat erhalten wird, was von Lippmann (loc. cit.) nicht gelang. Gabriel.

Beiträge zur Kenntniss von Thevetia nereifolia von J. E. de Vry (*Pharm. Journ. trans.* 1881, No. 587, S. 457). Die entrindeten weissen Samen enthalten 35.5 pCt. Oel von Mandelölgeschmack und 0.9148 specifischem Gewicht bei 25°, bei 13° fest werdend, in welchem A. C. Oudemans 63 pCt. Triolein und 37 pCt. Tripalmitin fand; ferner 4 pCt. Thevetin, ein krystallisirtes, das polarisirte Licht nach links ableitendes Glycosid, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit anfangs gelber, dann purpurner Farbe löst. und durch Cl. Blas untersucht worden ist. Mylius.

Ein blauer Farbstoff aus Thevetia nereifolia von C. J. Warden (*Pharm. Journ. trans.* 1881, No. 595, S. 417). Die entfetteten Samen von Thevetia nereifolia geben an Alkohol ein Chromogen ab, welches einigermaassen rein erhalten werden kann, wenn der alkoholische Auszug zur Abscheidung des Thevetins verdampft, mit Chloroform ausgeschüttelt, mit Bleiacetat, darauf mit Gerbstoff ausgefällt, durch Schwefelwasserstoff völlig entbleit, verdampft, mit Amylalkohol ausgezogen und letzterer wiederum verdampft wird. So dargestellt bildet es einen gelben amorphen Rückstand, der sich in Alkoholen und in Wasser leicht löst, und unangenehm, doch weder bitter noch sauer schmeckt. Durch Salzsäure, wenn verdünnt erst beim Kochen, wird es in einen blauen Farbstoff und Zucker gespalten. Der Farbstoff, Thevetinblau, ist ein amorphes, braunes oder schwarzes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich anscheinend unverändert in Schwefelsäure mit brauner Farbe löst, daraus durch Wasser mit blauer Farbe fällt und in Eisessig mit rothbrauner Farbe löslich ist; desgleichen in Alkalien, aus welcher Lösung es durch Säuren ebenfalls blau gefällt wird. Mit rothbrauner Farbe löst es sich in Alkohol, wenig in Benzol und Amylalkohol, nicht in Chloroform, Terpenthinöl, Aether und Schwefelkohlenstoff. Der Farbstoff hat einige Aehnlichkeit mit dem Blau der Baumwollsamen. Letzteres löst sich jedoch nicht in Alkalien.

Mylius.

Abnorme Ausbildung gewisser Flächen an Citronensäure-Krystallen von Ch. Cloëz (*Bull. soc. chim.* **36**, 648—650). Wenn man einen Chlorstrom durch 100° warme Citronensäurelösung (2 Theile in 3 Theilen Wasser) leitet, so entsteht verhältnissmässig wenig chlorirtes Aceton, viel Salzsäure, und nach 8—10tägigem Stehen scheiden sich sehr schöne, grosse Krystalle aus, welche an der Luft trübe werden. Sie zeigen alle chemischen Eigenschaften der Citronensäure. Während jedoch letztere in Folge gleichmässiger Ausbildung der Flächen ∞P, $\breve{P}\infty$, $\bar{P}\infty$ ($2\bar{P}\infty$, $2\breve{P}\infty$) compact d. h. nach allen Dimensionen gleichmässig dick erscheint, tritt die vom Verfasser erhaltene Säure in sehr flachen, langen Individuen auf, indem die Flächen $\bar{P}\infty$ stark vorherrschen, die übrigen untergeordnet sind. (Zeichnung; Winkelwerthe). Die neue Modifikation ist von der durch Marchand beim Erkalten einer stark eingeengten Citronensäurelösung erhaltenen (*Journ. pract. Chem.* **23**, 60) verschieden, da letztere $^1/_2$, erstere, — wie gewöhnliche Citronsäure — 1 Molekül Krystallwasser enthält. Durch die Gegenwart der Salzsäure allein scheint die veränderte Form nicht hervorgerufen werden zu können: wenigstens werden aus verdünnter reiner Salzsäure dieselben Krystallformen wie aus destillirtem Wasser erhalten.

Gabriel.

Ueber das ätherische Oel der Angelica von Naudin (*Compt. rend.* **93**, 1146). Verfasser hat das aus den Samen der *Archangelica officinalis* dargestellte ätherische Oel, welches angenehmen, an Angelica erinnernden Geruch besitzt, am Licht sich schnell braun färbt, die Dichte 0.872 bei 0° und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +\ 26.15°$ für 200 mm hat, untersucht. Da das Oel mit grosser Begierde Sauerstoff aufnimmt und beim Erhitzen auf höhere Temperaturen sich zu polymerisiren scheint, wurde es im Vacuum fractionirt, wobei es zu $^3/_4$ bei 87° unter 22 mm Druck überging. Dieser Theil destillirt unter normalem Druck bei 175°, ist ein Terpen $C_{10}H_{16}$, besitzt erstickenden Geruch, wird beim Erhitzen im geschlossenen Gefäss auf 100° dickflüssig, hat die Dichte 0.833 bei 0° und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +\ 25.16°$ (200 mm). Seine Rotationskraft vermindert sich, wenn es lange Zeit auf 100°, schneller wenn es auf 180° in geschlossener Röhre erhitzt worden ist. Verfasser nennt das Terpen Terebangelen.

Pinner.

Physiologische Chemie.

Die Emulsion des Fettes im Chylus von M. v. Frey (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1881, 382—386). Der Chylus zeigt die feinste Emulsion; die Fetttröpfchen desselben sind kleiner als 0.5 μ und können nicht abgerahmt werden; die Beständigkeit der Emulsion im Chylus beruht auf dieser feinen Zertheilung des Fettes und auf der Wirkung der in der Flüssigkeit gelösten Stoffe. — Die Arbeit enthält ferner allgemeine Angaben über Emulsionsbildung (vgl. Gad, l. c. 1878, 181); nach v. Frey werden durch anhaltendes Schütteln auch von neutralem Fett mit destillirtem Wasser gute Emulsionen erhalten; der Durchmesser der Fetttröpfchen muss weniger als 0.01 mm betragen. Diese Schüttelemulsion wird nach Verfasser zerstört durch kaustische Alkalien, Trypsin und Pepsin, sowie durch concentrirte Mineralsäuren, dagegen ebenso wenig wie die im Chylus durch verdünnte Säuren, welche andere Emulsionen aufheben. Herter.

Ueber die Art der Einwirkung löslicher Fermente von A. Wurtz (*Compt. rend.* 98, 1104). Hr. Wurtz hat früher nachgewiesen, dass das aus *Carica Papaya* extrahirbare lösliche Ferment sich auf Fibrin in unlöslicher Form niederschlage, so dass es beim Auswaschen des Fibrins zurückbleibt und dasselbe bei der Digestion mit Wasser bei 40° in Lösung bringt. Wie jetzt nachgewiesen wird, zeigt Pepsin dasselbe Verhalten dem Fibrin gegenüber und ebenso vermag sowohl das Papaïn wie das Pepsin sich auch auf Caseïn niederzuschlagen und dasselbe dann bei der Digestion in lösliche, durch Salpetersäure nicht fällbare Peptone zu verwandeln. Pinner.

Ueber Spaltungen und Synthesen im Thierkörper von O. Schmiedeberg (*Archiv für exp. Pathol. u. Pharmakol.* XIV, 288). Wenn Benzylalkohol mit sauerstoffhaltigem Blut tagelang in Berührung ist, so wird eine geringe Menge zu Benzoësäure oxydirt, aber nicht mehr, als wenn der Sauerstoff nur in Gegenwart von Wasser und Alkali auf den Benzylalkohol wirkt. Aus Salicylaldehyd entsteht unter diesen Bedingungen keine Salicylsäure. Sie bildet sich aber in reichlicher Menge aus beiden Körpern, wenn diese mit Blut wiederholt durch eine, dem frisch geschlachteten Thiere entnommene Niere geleitet oder mit Blut in eine Lauge gebracht werden, die durch Lufteinblasen in die Trachea künstlich ventilirt wird. Aus Toluol bildet sich unter den angegebenen Bedingungen ebenfalls, wenn auch langsam, Benzoësäure. Bei der Oxydation sind also die Gewebe in hervorragender Weise betheiligt; sie wirken aber nach der Ansicht des Verfassers nicht so, dass sie den Blutsauerstoff in eine aktive Form versetzen; denn in diesem Fall müsste z. B. der leicht oxydirbare Phosphor zuerst der Oxydation verfallen, während er sich bekanntlich

im Organismus sehr lange unverändert hält. Die Thätigkeit der Gewebe sei vielmehr so zu denken, dass sie den Wasserstoff der betreffenden Verbindungen lockern, ihn gleichsam mobil machen und zwingen, mit einem Sauerstoffmolekül unter Austritt von Wasser einen Paarling zu bilden; nicht anders, als wie sich das Benzol mit Schwefelsäure unter Wasseraustritt zu Phenolschwefelsäure, der Campher mit Glykuronsäure zu Campherglykuronsäure paart. Die Oxydation des Salicylaldehyds hätte man sich danach so zu denken, dass zunächst aus zwei Molekülen $+ O_2$ Salicylsäureanhydrid entsteht, welches sich sofort mit dem im Ueberschuss vorhandenen Wasser zu Salicylsäure verbindet. Dass Benzol oder Phenol, dem Organismus eingeführt, niemals als freies Phenol oder freies Dioxybenzol im Harn austreten, sondern immer als gepaarte Schwefelsäuren oder, wenn die Schwefelsäure des Organismus zur Paarung nicht ausreicht, als Glykuronsäuren, ist theils bekannt theils durch besondere Versuche vom Verfasser nachgewiesen worden. Aus dem Gemenge von verschiedenen Glykuronsäuren ist eine stickstofffreie, krystallinische und eine stickstoffhaltige, syrupartige abgeschieden worden. Eine Oxydation findet also niemals ohne gleichzeitige Paarung statt und das Wesen der Oxydation erscheint somit dem Verfasser als eine Synthese unter Wasseraustritt.

Schotten.

Ueber Spaltungen und Synthesen im Thierkörper von O. Schmiedeberg (*Archiv f. exp. Pathologie u. Pharmakol.* XIV, 379). Während aus Benzylamin beim Durchleiten desselben durch die überlebende Hundeniere weder Benzoësäure, noch Hippursäure entsteht, bilden sich beide Säuren bei dem gleichen Verfahren in der Schweinsniere. Diese Umwandlung wird durch ein von Schmiedeberg in der Schweinsniere gefundenes Ferment, das Histozym, bewirkt. Dasselbe spaltet wahrscheinlich das Benzylamin in Benzylalkohol und Ammoniak; wenigstens wurde die Existenz dieses Alkohols als Zwischenprodukt im Blut mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen. Die Hundeniere erlangt durch Zusatz des Fermentes zum Blute ebenfalls die Fähigkeit, Benzylamin zu zersetzen. Das Histozym vermag die Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll zu spalten. Diese Thatsache ist von grosser Wichtigkeit für die Frage nach dem Ort der Hippursäurebildung. Die letztere und die Spaltung können gleichzeitig und unabhängig von einander in demselben Gewebe stattfinden. Ob mehr Hippursäure gebildet oder gespalten wird, hängt wohl einerseits von der Intensität ab, mit der die Synthese erfolgt, andererseits von der Menge des im Gewebe oder im Blute enthaltenen Histozyms. In ähnlicher Weise, wie die Spaltung des Benzylamins und der Hippursäure durch das Histozym, hat man sich diejenigen analoger Amidoverbindungen, namentlich der Amidosäuren, zu denken und die Intensität der für den Stoffwechsel nothwendigen Spaltungen hängt von der

Menge des Histozyms ab. In der That wurde durch Injektion von Histozymlösungen in das Blut von Hunden ein fieberhafter Zustand hervorgerufen, ebenso wie durch die von Al. Schmidt und Edelberg (*d. Archiv* XII, 283) ausgeführte Injektion des Fibrinfermentes. Es ist daher dem Verfasser wahrscheinlich, dass nicht das letztere, sondern ein Gehalt desselben an Histozym das ursächliche Moment der Fiebererscheinungen gewesen. — Das Histozym findet sich ausser in der Niere des Schweines reichlich im Blute desselben und in der Leber des Hundes. Zur Darstellung extrahirt man die zerhackten Organe, entweder unmittelbar mit Glycerin oder man lässt sie unter Alkohol erhärten, zieht sie mit Hülfe der Presse mit Wasser aus, fällt mit dem 8—10fachen Volum Alkohol und trocknet den Niederschlag im Vacuum über Schwefelsäure. Nach beiden Methoden gewinnt man indess nur einen Theil der wirksamen Substanz. Zuweilen ist die unter Alkohol erhärtete Nierensubstanz von vornherein unwirksam, namentlich, wenn man zur Entfettung Aether angewendet hat. In diesen Fällen scheint es sich um eine Zersetzung des Histozyms zu handeln. Schotten.

Ueber den Einfluss des kohlensauren Natrons und des kohlensauren Kalks auf den Eiweissumsatz im Thierkörper von A. Ott (*Zeitschr. f. Biologie* XVII, 165—183). Kohlensaures Natron, in Gaben von 2 g täglich einem Hunde eingegeben, übte keinen Einfluss auf den Umsatz der Eiweisskörper aus. Nach Eingabe von zusammen 50 g kohlensauren Kalks binnen 8 Tagen zeigte sich eine ganz minimale Verringerung des ausgeführten Stickstoffs. Schotten.

Ueber den Stoffverbrauch im hungernden Pflanzenfresser von M. Rubner (*Zeitschr. f. Biologie* XVII, 214—238). Bei den vom Verfasser beobachteten hungernden Kaninchen sank die Menge des ausgeschiedenen Stickstoffs in der ersten Zeit langsam, stieg aber dann wenige Tage vor dem Tode bis auf mehr als das Doppelte des bei Beginn des Hungerns ausgeschiedenen. Während sie in der ersten Periode 2—3 pCt. vom Gesammtstickstoffgehalt des Thieres betrug, stieg sie endlich auf 8 pCt. Die täglich zersetzte Fettmenge nimmt im Laufe der Hungerzeit allmählich ab. Erst mit der Zeit der gesteigerten Eiweisszersetzung fällt das fast völlige Verschwinden der Fettzersetzung zusammen. In dieser letzten Periode sind statt je 10.9 g Kohlenstoff, welche früher aus der Zerlegung von 14.2 g Fett den Körper verliessen, 5.25 g Stickstoff mehr verbraucht worden, welche mit 16.3 g Kohlenstoff in 32.8 g stickstoffhaltiger Trockensubstanz verbunden waren. Statt je 43.4 g Fett sind demnach 100 g stickstoffhaltige Trockensubstanz zersetzt worden; Eiweiss und Fett scheinen sich also in diesen Quantitäten äquivalent zu sein. — Der ausgeschiedene Stickstoff wurde im Harn bestimmt, der Kohlenstoff in der Athmungsluft und im Harn. Die Differenz des Gesammtkohlenstoffs und des aus dem ausgeschiedenen

Stickstoff für die Eiweissubstanz berechneten Kohlenstoffs (C = 3.11 × N) ergab die aus dem Fett stammende Kohlenstoffmenge. Der Anfangsbestand des Thieres an Stickstoff und trocknem Fleisch wurde berechnet, indem die Trockensubstanz und ihr Stickstoffgehalt im verhungerten Thier nach Entfernung des Fettes und Darminhaltes ermittelt wurden und hierzu die während der Hungerperiode ausgeschiedene Stickstoffmenge addirt wurde. Schotten.

Ueber die Harnsäureausscheidung bei Vögeln von P. Cazeneuve (*Compt rend* 98, 1155). Verfasser hat durch Versuche an Sperbern nachgewiesen, dass weder durch erhöhte, noch durch verminderte Sauerstoffzufuhr das Verhältniss zwischen Harnstoff, Ammoniak und Harnsäure in den Vogelexcrementen alterirt wird. Pfeiffer.

Analytische Chemie.

Ueber eine Verbesserung bei der aräometrischen Ablesung, zumal in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des specifischen Gewichtes von ausgelassenem Butterfett, von A. Mayer (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 376). Zur Bestimmung des specifischen Gewichts von ausgelassenem Butterfett bei dem Kochpunkt des Wassers können gewöhnliche Glasaräometer gebraucht werden, wenn auch die erlangten Werthe wegen der Ausdehnung des Aräometers keine absoluten, sondern nur unter sich vergleichbare sind. Für feinere Messungen ist eine Barometercorrektion nothwendig. Es ist nicht gleichgiltig, ob das Instrument langsam in das geschmolzene Fett einsinkt oder, nachdem es tiefer als zum endgiltigen Stand eingetaucht war, sich wieder erhebt, weil im letzteren Fall adhärirende Fetttheile das Instrument schwerer machen. Der Fehler beträgt durchschnittlich 0,0004 des specifischen Gewichtes und ist zu vermeiden, indem man bei jeder Messung in gleicher Weise verfährt. Die Schwierigkeit, dass die capillar mitgehobene Flüssigkeitsschicht den wirklichen Stand des Aräometers mit blossem Auge nur zu schätzen erlaubt, empfiehlt der Verfasser dadurch zu beseitigen, dass über das Aräometer eine weitere, in Millimeter getheilte Röhre gestülpt wird, an welcher unten ein Platindraht von bekannter Länge angeschmolzen ist. Die Spitze desselben wird auf das Flüssigkeitsniveau eingestellt, dann mit dem Kathetometer abgelesen, welcher Theilstrich der Röhre sich mit einem festen Punkt der Aräometerscala, von welchem aus man die letztere auf eine Millimeterscala reducirt hat, deckt. Mittels einer kleinen Reduktionstabelle ist dann der Stand des Aräometers direct abzulesen. Die verschiedenen Ablesungen differiren nur um 0.1 mm. Will.

Kleinere Mittheilungen von E. Donath und J. Mayrhofer (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 379). 1) Ueber die Reaktionen und die Nachweisung des Glycerins. Mit Rücksicht auf die sich stets mehrenden Anwendungen des Glycerins wurden die zur Auffindung desselben angegebenen Methoden einer Prüfung unterworfen und hiernach folgendes Verfahren empfohlen: Die zu prüfende Flüssigkeit wird nach Zusatz einer von dem Gehalt an Zucker abhängenden Menge von gebranntem Kalk und feinem Seesand zur teigigen Consistenz abgedampft. Der Rückstand wird nach dem Erkalten pulverisirt und in einem verschlossenen Kölbchen mit 80—100 ccm einer Mischung gleicher Volume absoluten Alkohols und Aethers ausgezogen. Nach dem Verdunsten der filtrirten Lösung erhält man das Glycerin zuckerfrei. Hiermit stellt man dann die Reichel'sche Glycerinreaktion an, welche schon bei Anwendung von 2 Tropfen deutlich zu erkennen ist. Man erwärmt vorsichtig mit der gleichen Menge Phenol und concentrirter Schwefelsäure bis die Bildung einer festen Masse in der Schmelze eintritt, spült vorsichtig mit etwas kaltem Wasser aus und setzt zum Rückstand einige Tropfen Ammoniak, wobei eine schönrothe Färbung eintritt. Der Rest kann weiter noch durch die grüne Färbung, welche mit Glycerin befeuchteter Borax einer Flamme ertheilt und den Eintritt der sauren Reaktion einer zugesetzten Boraxlösung geprüft werden.

2) Zur Scheidung des Cadmiums (s. *diese Berichte* XIV, 1293). Mit Rücksicht auf die Angaben von Ditte, dass Schwefelcadmium nicht in Schwefelkalium, wohl aber in Schwefelammonium in nicht unbeträchtlicher Menge löslich sei, wurden Versuche angestellt, welche zeigten, dass sich Schwefelcadmium in keinem der beiden Reagentien löst. Wohl aber geht dasselbe, wenn es durch Schwefelammonium gefällt ist, beim Auswaschen durch Filter. Da das durch fixes Alkalisulfid gefällte Cadmiumsulfid sich auswaschen lässt, ohne dass sich die Waschwasser trüben, so ist dasselbe zur Fällung des Cadmiums vorzuziehen. Sehr empfohlen wird die von Vortmann beschriebene Methode zur Trennung von Kupfer und Cadmium durch unterschwefligsaures Natron.

3) Auffindung kleiner Mengen von Nickel und Kobalt nebeneinander. Das Verfahren beruht darauf, dass Nickeloxyd mit Natronlauge und Jod gekocht unverändert bleibt, während Kobaltoxydul dabei sehr rasch in braunes Kobaltoxyd übergeht. Das ausgewaschene alkalifreie Nickeloxydul löst sich in Ammoniak und Chlorammonium schon bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theile auf, das Kobaltoxyd nicht. Man löst die Sulfide in möglichst wenig Salpetersäure, versetzt mit überschüssiger Natronlauge und der entsprechenden Menge Jod, kocht, filtrirt, wäscht gut aus und schüttelt den Rückstand mit etwas NH_3 und NH_4Cl etwa 1 Minute lang. Im Filtrat wird das Nickel durch Schwefelammonium erkannt. Der Rückstand wird noch

einigemal mit Ammoniak übergossen, mit heissem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und die Lösung mit etwas festem Alkali gekocht. Nach dem Absitzen des Niederschlags entsteht die blaue Lösung von kobaltsaurem Alkali, welche sich sehr bald unter Abscheidung von braunem Kobaltoxyd zersetzt. Wm.

Ueber Bereitung und Verwendung der Molybdänlösung von Kupferschläger (*Bull. soc. chim.* **36**, 541—648). Verfasser findet, dass es ohne Belang ist, ob man die Salpetersäure in die Ammoniummolybdatlösung oder diese in jene giesst, wenn man nur mit genügender Verdünnung arbeitet und während des Zusammengiessens beständig rührt. Der Bodensatz, welchen mangelhaft bereitete Molybdänlösungen zeigen, besteht aus gelbem Molybdänsäureanhydrid neben wenig Ammoniumnitrat: er ist durch zu starken Ueberschuss von Salpetersäure und Mangel an Wasser hervorgerufen. Hierauf empfiehlt Kupferschläger folgende Mengenverhältnisse: 10 g Molybdänsäure werden in 15 ccm Ammoniak, welches mit 30 ccm Wasser verdünnt ist, gelöst, tropfenweise unter Umrühren in eine Mischung von 50 ccm Wasser und 50 ccm Salpetersäure eingegossen, einige Tage bei 40—50° stehen gelassen, damit sich etwa vorhandene Kiesel- und Phosphorsäure niederschlägt, darnach decantirt und in wohlverschlossenem Gefäss aufbewahrt. Bezüglich der Verwendung der Molybdänflüssigkeit stellte es sich heraus, dass es gleichgültig ist, ob man die salpetersaure sehr verdünnte Lösung der Substanz in überschüssige Molybdatlösung giebt und bei 40—45° stehen lässt, oder letztere in die salzsaure oder salpetersaure Lösung eingiesst, oder endlich ob man die salz- (resp. salpetersaure) Auflösung in eine Solution von überschüssigem (reinem!) Ammoniummolybdat eingiesst und kocht. Letzteres Verfahren ist das einfachste, weil es keine vorläufige Bereitung von Molybdänlösung verlangt. — Organische Materien dürfen nicht zugegen sein, so auch nicht Weinsäure, welche Fresenius empfahl. Gabriel.

Ueber die Bestimmung des Kalis in schwefelsaurem Kali von West (*Zeitschr. anal. Chem.* **20**, 357). In Anbetracht, dass die in der Litteratur verzeichneten Methoden der Analyse des schwefelsauren Kalis selbst bei genauer Arbeit keine richtigen Resultate liefern (z. B. die Fällung mit $BaCl_2$ und Ueberführung des überschüssigen $BaCl_2$ durch Eindampfen und Glühen mit Oxalsäure in $BaCO_3$, weil $BaSO_4$ eine grosse Menge KCl zurückhält, ausserdem beim Glühen leicht KCl verdampft), empfiehlt der Verfasser folgendes, in Stassfurt gebräuchliche Verfahren. Man löst 10 g des zu untersuchenden Salzes in einem 500 ccm Kolben mit etwa 350—400 ccm Wasser und etwa 25 ccm 25procentiger Salzsäure auf und fügt unter öfterem Aufkochen nach und nach soviel Chlorbaryum (eine fast gesättigte Lösung mit 50 ccm wässriger Salzsäure pro Liter) hinzu, dass

die Schwefelsäure gerade ausgefällt ist. Eine geringe Menge überschüssiger Schwefelsäure ist ohne Einfluss, während Chlorbaryum im Ueberschuss das Resultat erhöht. Man kann zunächst die Schwefelsäure des zu untersuchenden Salzes (durch Titriren mit Chlorbaryum und chromsaurem Kali) bestimmen und dann die berechnete Menge einer titrirten Chlorbaryumlösung dem in saurer Lösung befindlichen Kalisalze zusetzen. Dann wird wie bei der Kalibestimmung im Chlorkalium (*diese Berichte* XIV, 128) verfahren; nur muss beim Abdampfen die freie Salzsäure gänzlich verjagt werden, was namentlich bei viel Magnesia enthaltenden Salzen nicht leicht ist, und ausserdem ruft das Baryumsulfat durch Mitfällung von KCl einen Verlust hervor, der nur durch Rechnung zu corrigiren ist. Man erhält nämlich dadurch bei 100procentigem Kaliumsulfat ein um 1.1 pCt. zu niedriges Resultat. In 10 g K_2SO_4 sind 4.5 g SO_3, das entspricht 13.37 g $BaSO_4$, welche 3 ccm einnehmen. Wenn man nun hiernach die Flüssigkeit einschliesslich des Bariumsulfats auf 503 ccm (statt 500) bringt und hiervon 20 cm (dem 25. Theil der Flüssigkeit, entsprechend 0.4 g K_2SO_4) zur Analyse verwendet, so erhält man ein um 1.1 pCt. zu niedriges Resultat. Durch den Versuch ist gefunden, dass jeder Cubikcentimeter des entstehenden $BaSO_4$ ziemlich genau doppelt soviel Alkali festhält, als 1 ccm der bis zur Marke aufgefüllten Flüssigkeit enthält. Hiernach berechnet man für alle Schwefelsäure enthaltenden Kalisalze zunächst aus dem Schwefelsäuregehalt des Salzes die zu erhaltende Anzahl von Cubikcentimetern Baryumsulfat und lässt die so erhaltene Zahl als Cubikcentimeter Flüssigkeit an 500 fehlen. Z. B. K_2SO_4 enthält 45.9 pCt. SO_3 = 3 ccm $BaSO_4$. Hiernach wird aufgefüllt zu 497 ccm statt 494. Das Resultat ist also zu multipliciren mit 1.006 $= \frac{497}{494}$. 0.4 g reines K_2SO_4 ergaben im Durchschnitt 99.45 pCt. K_2SO_4 (berechnet aus dem erhalten $2KCl, PtCl_4$). Dies multiplicirt mit 1.006 gab 100.05 pCt. statt 100. Es wird besonders betont, dass auf alle Fälle an den mitgetheilten Mengenverhältnissen festzuhalten ist.

WIH.

Die Ptomaïne und ihre Bedeutung für gerichtliche Chemie und Toxicologie von Th. Husemann (*Arch. Pharm.* 19, 415—424). In der für ein Referat nicht geeigneten Abhandlung wird auf die Häufigkeit des Vorkommens von Ptomaïnen, auch arsenhaltigen, in Arsenikleichen hingewiesen und unter anderem auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht, dass die berüchtigte *Acquetta di Perugia*, welche gleichzeitig mit *Aqua Toffana* eine Rolle spielte, ihre hohe Giftigkeit zum Theil arsenhaltigen Ptomaïnen verdankte. Auch die vielfach geleugnete Giftigkeit der Luft in Zimmern, die mit arsenhaltigen Tapeten ausgekleidet sind, ist möglicherweise durch flüchtige, arsenhaltige Alkaloïde veranlasst,

wie solche, was Selmi nachgewiesen hat, sich bei der langsamen Fäulniss arsenhaltiger Mischungen bilden können Myllus.

Zur quantitaven Bestimmung der Schwefelsäure empfiehlt Ziegler (*Pharm. Centralh.* 1881, 555), um den Niederschlag von Baryumsulfat sofort abfiltrirbar zu machen und das Aufkriechen an den Gefässwänden zu vermeiden, nach der Fällung durch Chlorbaryum Silbernitrat zuzufügen. Das Chlorsilber hüllt dann den schwefelsauren Baryt ein, so dass man sogleich eine klare Flüssigkeit erhält. Nach dem Auswaschen wird das Chlorsilber mit Ammoniak ausgezogen.

Myllus.

Thallium als Indicator bei der Zinktitrirmethode von M. Schröder (*Berg- und Hüttenmänn. Zeity.* 1882, No. 1, S. 4). Statt des Bleipapiers oder Cobaltpapiers empfiehlt sich bei der Titrirung des Zinks durch Schwefelnatrium Thalliumpapier. Dasselbe ist viermal so empfindlich wie Cobaltpapier und zeichnet sich vor dem Bleipapier dadurch aus, dass es durch Schwefelzink nicht verändert wird, wenigstens, wenn der Gehalt der Probe an freiem Ammoniak möglichst gering gehalten wird. Die Menge des in der Lösung vorhandenen Salmiaks ist von geringer Bedeutung bei Anwendung dieses Indicators.

Myllus.

Chemische Untersuchung von zwei Proben Torfmoor aus Bad Steben bei Hof von E. Reichardt (*Arch. Pharm* 19, 424 bis 428). Die beiden Proben für Moorbäder verwendete Moore enthielten: Wasser 81.3 und 73.74 pCt.; die bei 110° getrockneten Erden 7.06 und 24.37 pCt. Asche; 1.54 pCt. und 1.8 pCt. Stickstoff; Schwefel im Betrage von 3.0 und 0.45 Schwefelsäure in der organischen Substanz. Die Asche enthielt 4.54 und 7.61 Eisenoxyd, 0 nnd 4.95 Thonerde, 0.39 und 3.55 Schwefelsäure, 1.71 und 0.76 Alkalisalze, 0 und 10.66 Thon und Sand.

Myllus.

Ueber das Verhalten der verschiedenen Benzoësäure-Sorten des Handels und ihrer Natriumsalze gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung von C. Schacht (*Arch. Pharm.* 19, 321). Der Verfasser fand, dass Kaliumpermanganat durch selbstgewonnene Benzoësäure aus Harz reducirt wird, durch die im Handel vorkommende »Benzoësäure aus Harz« nicht, ebensowenig wie durch die Benzoësäure aus Harn und aus Toluol. Hierauf fussend giebt er eine genaue Beschreibung, wie mit Hilfe von jenem Reagens entdeckt werden soll, ob eine Benzoësäure aus Harz oder aus anderem Material gewonnen ist. Er glaubt also aus der blossen Anwesenheit reducirender Verunreinigungen in einem Benzoësäuremuster schliessen zu können, dass die kostbarere Benzoësäure aus Harz vorliegt.

Myllus.

Die Reaktionen der Gallenfarbstoffe von Stefano Capranica (*Gazz. chim.* XI, 430—431 Referat). Der Verfasser hat die Reaktionen

der Gallenfarbstoffe mit einander verglichen, welche sie in Lösung mit alkoholischer Bromlösung (5 : 1000) Chlorsäure und Jodsäure (1 : 20) geben. In allen Fällen werden sie zuerst grün, dann blau, violet und endlich rothgelb gefärbt. Die grüne Lösung giebt kein Absorptionsband, die blaue ein Band im Roth, die violette eins im Roth und eins im Indigo, die schliesslich rothgelb gewordene ein Band im Blau. Die Lage dieser Bänder ist bei Anwendung eines jeden der Reagentien dieselbe. Durch diese Reaktionen unterscheiden sich die Gallenfarbstoffe aufs Bestimmteste von den mit ihnen zuweilen zusammengeworfenen Farbstoffen des Ovarium (Hämatoidin, Hämolutidin) dem Eigelb und dem Lutein, von denen keiner sich ähnlich verhält. Es wurde auch gefunden, dass Bilirubin in Chloroform gelöst am Licht bei Ausschluss des Sauerstoffs in Biliverdin übergeht, während die genannten Farbstoffe sich unter gleichen Umständen entfärben.

Mylius.

Ueber einige Veränderungen des Citronensaftes und über die Bestimmung seines Handelswerthes von J. Macagno (*Gazz. chim.* XI, 443—451). Statt den Citronensaft zur Bestimmung der darin enthaltenen Citronensäure zu titriren wird empfohlen, nach Warrington ihn mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren, kochend mit Chlorcalcium zu fällen, den Niederschlag abzufiltriren, das Filtrat zu concentriren und nochmals heiss zu filtriren. Den niedergefallenen citronensauren Kalk muss man schnell mit wenig heissem Wasser waschen. Durch diesen Process erhält man bei frischem Safte Resultate, welche nahezu mit denen der Titration übereinstimmen. Auch solcher Saft, welcher einer rein alkoholischen Gährung unterworfen worden ist, verhält sich beiden Processen gegenüber gleich. Bei längerer Gährung aber bilden sich Fettsäuren auf Kosten der Citronensäure, wodurch der Betrag an Säure gegenüber dem Titrationsverfahren erhalten bleibt, während sich bei dem Verfahren von Warrington ein bedeutend geringerer Gehalt an Citronensäure herausstellt. Andererseits findet man bei Saft, welcher frisch über freiem Feuer concentrirt ist, mehr Citronensäure nach Warrington als durch Titration. Einen Verlust an Citronensäure erleiden auch die Citronen beim Faulen.

Mylius.

Ueber ein angebliches Reagens zur Unterscheidung von Ptomaïnen und Pflanzenalkaloiden von P. Spica (*Gazz. chim.* XI, 486). Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass Kaliumferricyanid nicht geeignet ist, wie Brouardel und Boutmy behaupten (*diese Berichte* XIV, 1293), Ptomaïne von Pflanzenalkaloïden zu unterscheiden, weil von den letztern eine grosse Anzahl das Reagens ebensowohl reducirt, wie die Ptomaïne.

Mylius.

Chemische Untersuchungen über die Ablagerungen vulkanischer Tuffe in der Nachbarschaft von Salerno von L. Ricciardi (*Gazz. chim.* XI, 480—488).

Hyllus.

Neue Methode der Bestimmung von Gyps (Kaliumsulfat, Schwefelsäure) im Wein von E. Houdard (*Bull. soc. chim.* 36, 546—547) besteht darin, dass man 5 Portionen Wein jede zu 5 ccm abmisst und die erste mit 0.5, die zweite mit 1, die dritte mit 1.5, die vierte mit 2, die fünfte mit 2,5 ccm. Titerflüssigkeit (14 g Chlorbaryum und 50 ccm Salzsäure im Liter enthaltend) versetzt, welche pro 10 ccm 0.1 g Kaliumsalz zu fällen vermag, (vergl. Marty, *Monit. scient.* (3) 7, 990). Nach dem Erwärmen wird jede der Flüssigkeiten für sich filtrirt und zu jedem Filtrat ein Tropfen Titerflüssigkeit gesetzt: Wenn dabei nun z. B. im Filtrat von No. 2, nicht mehr, aber im Filtrat von No. 3 noch eine Trübung erfolgt, so liegt also der Kaliumsulfatgehalt zwischen 2 und 3 g, d. h. er beträgt rund 2.5 g im Liter.

Gabriel.

53. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

G. Eschelmann in Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Salzsäure aus Chlorcalcium und Chlormagnesium. (D. P. 17058 vom 17. Juli 1881.) Beim Erhitzen von Chlorcalcium mit Magnesiumsulfat bei Gegenwart von Wasser bildet sich ein basisches Calciummagnesiumsulfat und Salzsäure:

$$CaCl_2 + MgSO_4 + H_2O = (MgO \,.\, CaSO_4) + 2HCl.$$

Die genannten Stoffe werden gemahlen, gemischt und mit Wasser zu einem Brei angemacht und dann mässiger Glühhitze ausgesetzt. — Man kann zu diesem Verfahren auch Chlormagnesium und Magnesiumsulfat oder Chlormagnesium und Calciumsulfat anwenden. Dagegen findet zwischen Chlorcalcium und Calciumsulfat keine Reaktion statt.

$$MgCl_2 + MgSO_4 + H_2O = (MgO \,.\, MgSO_4) + 2HCl.$$

Der basische Rückstand kann infolge seines Magnesiagehaltes zum Freimachen des Ammoniaks aus den Salmiaklaugen der Ammoniaksodafabrikation benutzt werden: Es bildet sich dann wieder neutrales Calcium- bezw. Magnesiumsulfat und Chlorcalcium, welche Mischung einfach eingedampft und wieder erhitzt zu werden braucht, um wieder eine entsprechende Menge Salzsäure zu liefern. — Das basische Magnesiumsulfat kann auch durch Kochen mit Wasser in Magnesiumsulfat und Magnesia zerlegt werden.

Max Sprenger in Berlin. Fabrikation von Magnesia und Kalium- oder Natriumsulfat. (Engl. P. 728 v. 19. Februar 1881.)

Die Rohmaterialien sind die magnesiumhaltigen Stassfurter Mineralien. Kieserit, Schönit oder Kainit werden mit soviel Chlornatrium oder Chlorkalium unter Ueberleiten von Dampf erhitzt, dass auf 1 Molekül $MgSO_4$ 2 Moleküle dieser Salze kommen. Unter Entwickelung von Salzsäure bilden sich Magnesia und Alkalisulfat. Statt der genannten Chloride kann auch Carnallit benutzt werden, dessen Chlormagnesium dabei auch in Magnesia übergeht. (Die wohlbekannte Zersetzung zwischen Magnesiumsulfat, Chlornatrium und Wasser, welche für die Fabrikation von Soda im grossen ausgeführt worden ist, z. B. von Ramon de Luna, soll nach dem Autor von seiner Erfindung verschieden sein, insofern als bei diesem Verfahren auf 1 Molekül $MgSO_4$ nur 1 Molekül NaCl genommen wurde, und somit die Hälfte Magnesiumsulfat in dem Reaktionsprodukt zurückblieb.)

Carl Scheibler in Berlin. Verfahren zur mechanischen Trennung von künstlich ausgeschiedenem Gyps und Magnesia. (D. P. 16575 vom 17. April 1881.) Gebrannter Dolomit wird mit Magnesiumsulfat zersetzt:

$$MgO, CaO + MgSO_4 = 2MgO + CaSO_4.$$

Es wird ein geringer Ueberschuss von Magnesiumsulfat verwendet. Nachdem das über dem Schlamm stehende Wasser grösstentheils abgezogen ist, wird das Gemisch von Gyps und Magnesia in eine Centrifuge gebracht. Der Gyps wird zunächst als fester Kuchen an die Wandung der Centrifuge geschleudert, während das leichtere Magnesiahydrat über den Rand abfliesst.

Joseph Binon und Alph. Grandfils in Membach bei Dolhain, Belgien. Zinkdarstellung. (Engl. P. 290 vom 22. Januar 1881.) Zinkerz und Kohle werden mit Kalk, Cement, Thon oder ähnlichen Bindemitteln zu Blöcken von Ziegelsteinform gepresst, um den Raum der Retorten besser ausnützen zu können.

Paul Dodé in Paris. Herstellung von Waaren aus mittelst Glas gekitteten, schwer schmelzbaren Materialien. (D. P. 16754 vom 28. April 1881.) Pulver von Sand, Porcellan und dgl. werden mit leicht schmelzbarem Glassatz und Wasser zu Kugeln geformt und erhitzt. Wenn das Glas schmilzt, werden die herzustellenden Gegenstände aus der Masse gepresst.

Wwe. Bleibtreu und Geschwister Bleibtreu in Bonn. Verfahren zur Darstellung von hochthonerdehaltigem Glas aus vulkanischen Alkali-Silicat-Gesteinen. (D. P. 16096 vom 28. December 1880.) Viele natürliche alkalische Silicatgesteine vulkanischen Ursprungs, Trachyte und dergl., lassen sich im Heissschürfeuer des Glasofens leicht und vollkommen zu einem thonerdereichen Glase niederschmelzen. Solches Glas zeigt den Uebelstand, dass es schon bei geringer Temperaturerniederung so zähflüssig wird,

dass es sich nicht verarbeiten lässt. Dadurch, dass man das Rohmaterial mit Alkalien und dergleichen niederschmilzt, wird nur wenig geholfen, da bei der hohen Temperatur des Heissschürfeuers sich ein grosser Theil der Alkalien wieder verflüchtigt. Man verfährt besser so, dass man das Gestein für sich allein oder lediglich mit Zusatz von nicht flüchtigen Fluss-, Entfärbungs- oder Färbungsmitteln, wie Kalk, Mangan- oder Eisenoxyd, schmilzt und erst kurz vor dem Fertigmachen des Glases die Flussmittel, alkalische Salze, in reinem oder mit Glas gefrittetem Zustande, sehr alkalireiches Glas, Wasserglas und dergleichen zusetzt.

W. Berrefeld in Celle bei Hannover. Verfahren zur Herstellung eines weissen Cementes. (D. P. 16755 vom 1. Mai 1881.) Zur Herstellung eines weissen, unter Wasser erhärtenden Cementes werden 25 Theile eisenfreier Kieselguhr und 75 Theile eisenfreier Kreide mit einer Lösung von 2.5 Theilen Pottasche oder Soda angemacht und in Ziegel geformt. Die Ziegel werden getrocknet, in Weissgluth gebrannt und gemahlen.

E. J. Erichsen in Copenhagen. Künstlicher Stein. (Engl. P. 2040 vom 10. Mai 1881.) Asbestpulver wird mit Wasserglas und Erdfarben gemischt und nach Erforderniss noch mit Gyps und dergl. versetzt.

S. H. Hinde in London. Explosivstoff. (Engl. P. 2302 vom 25. Mai 1881.) 64 Nitroglycerin, 12 Ammoniumnitrat, 0.25 Palmitinsäurecetyläther (Wallrath), 0.25 kohlensaurer Kalk, 23 Kohle, 0.5 Natriumbicarbonat.

C. König in Höchst a/M. Darstellung von Benzaldiacetat und Substitutionsprodukten und Umbildung dieser Körper in Zimmtsäure, bezw. deren Substitutionsprodukte. (Engl. P. 289 vom 22. Jan. 1881.) Durch Einwirkung von wasserfreiem Bleiacetat auf Benzyldichlorid bei 120—140° wird Benzaldiacetat dargestellt:

$$C_6H_5 . CHCl_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}Pb = PbCl_2 + C_6H_5 . CH\!<\!\begin{matrix}C_2H_3O_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}$$

Das Reaktionsprodukt wird zur Umwandlung in Zimmtsäure 18—20 Stunden lang mit wasserfreiem Natriumacetat auf 180—220° erhitzt. Nach dem Auskochen der Schmelze mit Wasser wird die Zimmtsäure mit Soda in Lösung gebracht. Durch Extraktion mit Aether kann auch vorher das Benzaldiacetat von dem Chlorblei getrennt werden. (Das Benzaldiacetat wurde von Wicke aus Benzyldichlorid und Silberacetat dargestellt; im übrigen schliesst sich dies Verfahren dem der Badischen Anilin- und Sodafabrik an.)

R. Eisenmann in Berlin. Verfahren zur Reinigung von Rohspiritus. (D. P. 15686 vom 23. December 1880.) Der durch Behandlung mit Kohle entfuselte Rohalkohol wird in einem geschlossenen Behälter, in dem er durch eine Dampfschlange auf etwa 70° erwärmt wird, mit ozonisirter Luft behandelt, welche mittelst eines Dampfgebläses durch eine durchlöcherte Schlangenröhre injicirt wird. Die mitgerissenen und verflüchtigten Produkte gelangen durch ein Ableitungsrohr mit der Luft in Condensationsapparate. Nach genügender Behandlung mit Ozon wird der Spiritus abgelassen und in Savalle'schen Säulen destillirt. Man erhält einen reinen Alkohol in weit grösserer Menge als bisher.

N. Heimsoeth in Ehrenfeld bei Köln. Neuerungen an liegenden Essigbildern. (D. P. 15938 vom 15. Februar 1881.) Durch die Mitte der Böden eines liegenden Fasses geht eine drehbare Welle, an welcher im Innern des Fasses eine Lattentrommel sitzt, deren Böden siebartig durchlöchert sind. In dieser befinden sich die Späne, welche beim Drehen der Trommel das in dem Fasse befindliche Essiggut mit sich nehmen und mit der Luft in Berührung bringen.

P. Dittmar in St. Petersburg. Behandlung von Petroleum. (Engl. P. 2058 vom 11. Mai 1881.) Das rohe Petroleum wird mit 3—5 pCt. gewöhnlicher Seife, auch wohl noch unter Zusatz von Ozokerit, versetzt und auf 150° erwärmt. Es bildet sich eine gelatinöse Masse, welche auch in gewöhnlichen hölzernen Fässern transportfähig ist.

Compagnie Linerusta-Walton in Paris. Herstellung, Pressen und Coloriren von Füllstücken, Friesen, Verzierungen u. s. w. (D. P. 16709 vom 24. December 1881.) Die Masse, welche zu diesen Zwecken benutzt wird, besteht aus einer Mischung von 200 kg oxydirtem Oel, 10 kg Copal und 50 kg Harz, von welcher 24 kg mit 24 kg Holzstoff, 3 kg Bleiweiss und 1 kg Pigment versetzt werden. Durch starkes Pressen und Erwärmen werden die Stücke geformt und gehärtet.

W. Angele in Berlin. Combinirter Kartoffelstärke-Apparat. (D. P. 16221 vom 14. November 1881.) Sämmtliche bei der Kartoffelstärkefabrikation in Anwendung kommende Apparate, die Kartoffelwäsche, die Reibe, die verschiedenen Siebe und Absetzbehälter sind derart in einem gemeinschaftlichen Gestell mit einander combinirt, dass sie durch einen einzigen Riemen in Betrieb gesetzt werden können.

R. A. Wirbel & Co. in Haynau (Schlesien). Verfahren zum Entkalken und Beizen der Häute und Felle. (D. P. 16871 vom 3. Juni 1881.) Zucker, Stärke oder Dextrin enthaltende Stoffe werden unter Zusatz von Calciumcarbonat in Milchsäuregährung, dann in Buttersäuregährung versetzt. Der entstehende buttersaure Kalk

wird durch Doppelzersetzung in buttersaures Alkali und dieses durch Zugabe von sauren, phosphorsauren Alkalien und Erdalkalien in constante Doppelverbindungen übergeführt. Die Lösung derselben dient zum Entkalken und Beizen statt des Hundemistes u. s. w.

J. Blumm in London. Mittel um Haare von der Haut von Menschen und Thieren zu entfernen. (Engl. P. 2047 vom 10. Mai 1881.) Das Mittel besteht aus einer Mischung von Schwefelbaryum und dem Mehl der Veilchen- und der Alkannawurzel.

Ernst Kirchner in Aschaffenburg. Trockenapparat. (D. P. 16565 vom 2. März 1881.) Der eigentliche Trockenapparat steht in einem doppelwandigen Wasserbad. Die zwischen den Wandungen auf etwa 100° erwärmte Luft wird durch Röhren, welche durch den Wasserraum gehen, in den Trockenraum geleitet.

Nächste Sitzung: Montag, 13. Februar 1882 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 13. Februar 1882.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende gedenkt zweier Zuschriften, welche seit der letzten Sitzung bei dem Vorstand eingelaufen sind.

Zunächst theilt der Verein Deutscher Ingenieure mit, dass er beschlossen habe, das Patentgesetz und seine Handhabung, sowie das Marken- und Musterschutzgesetz des Deutschen Reiches einer eingehenden Prüfung zu unterwerfen, nachdem nunmehr die Erfahrungen einer nahezu fünfjährigen Anwendung derselben vorliegen, und die auf eine Verbesserung beider Organisationen abzielenden Wünsche und Vorschläge sich stetig vermehren. Er hat zu dem Ende eine Commission ernannt, welche sich nunmehr an die Mitglieder der chemischen Gesellschaft mit der Bitte wendet, in recht ausgedehntem Maasse ihre auf obige Gesetze und deren Handhabung bezüglichen Erfahrungen, Wünsche und Vorschläge mitzutheilen.

Die Mittheilungen werden bis zum 1. April d. J. spätestens erbeten an Hrn. Th. Peters, Generalsekretär des Vereins Deutscher Ingenieure, Berlin W., Kurfürstenstrasse 89.

Ferner sendet der Vorstand des physikalischen Vereins zu Frankfurt a/M. eine Zuschrift, in welcher Kenntniss von der Bildung eines Comités für Aufstellung einer Marmorbüste zum Andenken an den Prof. Dr. Rudolph Christian Boettger gegeben wird.

Die hohen Verdienste des Verstorbenen um die Chemie und Physik, seine zahlreichen Arbeiten und Entdeckungen, welche für die Wissenschaft, die Industrie und das practische Leben von grösstem Nutzen waren, sind in den weitesten Kreisen bekannt und gewürdigt.

Während fast fünfzig Jahren hat Boettger mit rastlosem Eifer und schönstem Erfolge gewirkt; durch sein liebenswürdiges und anregendes Wesen war er überall beliebt, und in seinen Vorlesungen wusste er Jung und Alt immer gleichmässig zu fesseln.

Der Physikalische Verein zu Frankfurt a/M. beabsichtigt nun, in dankbarer Anerkennung und zur Erinnerung an die hohen Verdienste des Dahingeschiedenen, seines langjährigen Docenten, dessen Marmorbüste ausführen und an geeignetem Orte aufstellen zu lassen.

Von der Ueberzeugung geleitet, dass es nur dieser Anregung bedürfe, um das Interesse für ein bleibendes Andenken an Boettger in näheren und entfernteren Kreisen wachzurufen, hat der Vorstand des Vereins diese Angelegenheit in die Hände eines Comités gelegt, welches aus den HHrn. Dr. Adolf Brüning, Ph. J. Fries-Dondorf, Heinrich Milani, Dr. Theodor Petersen, Albert von Reinach, und Dr. med. Paul Wirsing besteht.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

F. Pfeifer, Graz;
Prof. Gianetti Carlo, R. Universitá di Siena;
Prof. Balbiano Luigi, R. Universitá di Messina;
Prof. Alessi Alessio, R. Istituto tecnico di Messina;
Prof. Bizzari Decio, R. Istituto tecnico di Bari;
Waclaw v. Sobieranski, Heidelberg;
Constantin Warth, Max Böhm, } Karlsruhe;
Dr. E. Meissl, Adjunct an d. k. k. landwirthsch. Versuchs-Station Wien;
Gustav Walz, Aschaffenburg;
Dr. Mario Zecchini, Assist. am landwirthschaftl. Laborat., Turin;
Dr. Hans Walder, Dr. Johann Wójeik, Rudolf Zinggeler, } Univ.-Laborat. Zürich;
Carl Schramm, Dr. Adolph Basler, Ernst Kubin, } München;
Thomas H. Dodd, London;
Justus Block, Apotheker, Hannover;
Heinrich Wörlen, Stuttgart;
Dr. Roemer, Assist. am kgl. landwirthsch. Institut, Halle a/S.;
Anton Ringler, Mähren;
Joh. Frentzel, Berlin;
Director H. Fintzelberg, Berlin;
Dr. Geo. Archbold, Oswego N. Y;
Emanuel Fröhlich, Berlin;
Dr. Fritz Hartmann, Hannover;
Felix Rischowski, Berlin;
Dr. Friedheim, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ludwig Weinstein, Strassburg i/E., Alter Fischmarkt 38 (durch G. Schultz und S. Lewy);

Granville H. Sharpe, Liverpool (England), College of Chemistry (durch G. Tate und H. Morris);

N. H. J. Miller, Würzburg, Chem. Institut (durch R. Friedrich und F. Herrmann);

Dr. E. Flechsig, Dr. B. Schulze, Assist. am landwirthschaftl.-thierchem. Institut, Breslau, Matthias-Platz 5 (durch S. Friedländer u. H. Weiske);

Peter Schumann, Pharmaceut und Chemiker, Atlanta, Georgia, U. S. A. (durch L. Meyer und K. Seubert);

Leonhard Kadlčik, Anton Jal, Johann Wiesner, Assistent am Private k. k. böhm. Polytechnic. Heinrich Petážilka, Chemiker (Firma Huněk) (durch B. Raymann und F. Tiemann);

W. L. Grodwin, University College, Bristol (durch L. Schreiner und F. Tiemann);

Dr. Eduard Sarauw, Carl Seltzer, Basel, Chem. Institut (durch A. Mayer und Ch. de la Harpe);

Wm. C. Howard, Bonn, Meckenheimer Str. 90 (durch O. Wallach und E. Schulze);

Dr. Theodor Huth, Mülhausen i/E., Laborat. der städt. chem. Arbeiten (durch O. N. Witt und E. Nölting);

Paul Beck, Berlin N.W., Dorotheenstr. 83 I (durch F. Tiemann und W. H. Max Müller);

Edmund Neugebauer, Warschau, ulica Leszno No. 31 (durch C. Rammelsberg und C. Liebermann);

C. Pape, C. F. Roth, Ludw. Schrader, Kiel, Chem. Institut (durch A. Ladenburg und L. Rügheimer);

Paul Boessneck, Berlin NW., Unter den Linden 12 (durch S. Gabriel und O. Doebner);

Paul Böttiger, Adr. Farbenfabrik vorm. Frdr. Bayer & Co., Elberfeld (durch F. Sintenis und A. W. Hofmann);

N. G. Blattner, Manufactures de produits chimiques du Nord, in Loos (Nord, France) (durch O. Billeter und C. Jaeger);

Dr. Heinrich Becker, Dr. Balduin v. Herff, Edwin Kayser, Heinrich Orth, Heinrich Reinhardt, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule in Darmstadt (durch W. Städel und F. Fikentscher);

Jos. Mattauch, Saint-Aubin-Epinay près Rouen (seine inf.), Maison Stackler (durch E. Nölting und H. Schmid);
A. Hebebrand, F. Brauns, Marburg, (durch Th. Zincke und H. Wichelhaus);
Fr. Rothamel, Frankfurt a/M., Schifferstr. 74 (durch dieselben);
C. Baerwald, Berlin SO., Köpnickerstr. 54 (durch A. Arzruni und O. Doebner);
J. v. Mehring, Strassburg i/E. (durch E. Baumann und F. Tiemann),
Max Kayrim, Berlin S., Brandenburgstrasse 48 II (durch H. Wichelhaus und F. Zimmermann);
Dr. Römcke, Erkner bei Berlin (durch G. Krämer und F. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

82. Chemiker-Kalender auf das Jahr 1882. I: Kalender etc.; II: Technisch-chemisches Jahrbuch. Herausgegeben von R. Biedermann. III Jahrg. 2 Bde. Berlin 1882. (Vom Herausgeber.)
20. Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie. 6. Aufl. II. Band, 1. Abthlg., 12. und 13. Lfrg. Heidelberg 1881. (Verf.)
387. Griessmayer, Victor. Die Verfälschung der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel vom chemischen Standpunkte. 2. Aufl. Augsburg 1882. (Verf.)
90. Wiadomści farmaceutyczne, Tom VIII, No. 11 und 12. (Vom Redacteur.)
1242. Friedländer, Louis. Beitrag zur Kenntniss der aus Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen darstellbaren Amidosäuren. Inaug.-Diss. (Freiburg) Berlin 1882. (Verf.)
1243. Jörgensen, S. M. Ueber die Brompurpureochromsalze. Sep.-Abdr. (Verf.)
1244. Remsen, Ira. Report of the Joint Standing Committee on Water on the impurity of the water supply, with the report of, —, on this subject Boston 1881. (Verf.)
885. Ciamician, G. L. e L. Danesi. I derivati della pirocolla. Sep.-Abdr. Roma 1882. (Verf.)
886. Baker, George F. The chemical testimony in the Sherman poisoning case. — On the rational formulas of the oxides of chlorine, and of oxides analogously constituted. — On molecular classification. Sep.-Abdr. (Verf.)
1245. —. The molecule and the atom. Sep.-Abdr. Salem 1877.
1246. —. Some modern aspects of the life-question. Sep.-Abdr. Salem 1880.
1247. —. An account of recent progress in physics and chemistry. Sep.-Abdr. Washington 1881.
1248. —. Report on the contamination water of the Schuylkill river. 1880.

1249. Baker, George F. On normal and derived acids. Sep.-Abdr.
1250. —. Notices of papers of Physiological Chemistry. I) On Haematoïdin. II) On the formation of sugar in the Liver. (Mit 3 Fortsetzungen.)
1251. —. The forces of nature. Albany, N. Y. 1863.
1252. —. Abstract of the second series of Prof. Meissner's researches upon electrical oxygen. — On a curious case of crystallisation of Canada Balsam. — Report of a trial for poisoning by strychnia. Sep.-Abdr. (Verf.)

Vom American Institute of Mining Engineers:

1253. Proceedings of the Harrisburg, Pa. Meeting; October 1881.
1254. Barnes, P. On the filtration of water for industrial purposes.
1255. Chance, H. M. The available tonnage of the bituminous coalfields of Pennsylvania.
1256. Chauvenet, S. H. The industries of Harrisburg.
1257. Dewey, F. P. Note of the Falling Cliff Zink Mine.
1258. Brown, Thomas M. The relation of sulfur in coal, and its relation to coking.
1259. —. The analysis of iron ores containing both phosphoric and titanic acids.
1260. Egleston, T. The cause of rustiness and of some of the losses in working gold.
1261. —. The formation of gold nuggets and placer deposits.
1262. —. Investigation on copper refining in the United States.
1263. Frazer, Persifor. An improved mining lamp.
1264. Koenig, Geo. A. On the occurrence of lustrous coal with native silver in a vein of porphyry, in Ouray County, Colorado.
1265. Morgan, Chas, H. The use of salt coating in the manufacture of iron and steel wire.
1266. Manroe, Henry S. A summer school of practical mining.

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

Mittheilungen.

54. Carl Hell und Fr. Urech: Ueber eine neue Verbindung des Kohlenstoffs mit Schwefel und Brom.

(Eingegangen am 13. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit[1]) theilte der Eine von uns Versuche mit, durch welche eine eigenthümliche Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf ein Gemenge von Essigsäure und Brom nachgewiesen wurde. Versetzt

[1]) Hell und Mühlhäuser, diese Berichte X, 2102; XI, 241.

man nämlich ein solches Gemenge mit etwas Schwefelkohlenstoff, so bildet sich unter vorausgehender Erwärmung ein krystallinisches Produkt, welches, wie spätere [1]) Versuche gezeigt hatten, aus Essigsäure, Brom und Bromwasserstoff bestand, und das sich daher auch immer bildete, wenn Brom und Essigsäure mit Bromwasserstoff zusammentrafen. Die erste Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs musste daher darin bestehen, dass sich auf eine damals noch unerklärliche Weise Bromwasserstoff bildete, der dann erst in secundärer Reaction die Bildung des krystallisirten Additionsproduktes veranlasste. Der Schwefelkohlenstoff konnte somit dem Brom gegenüber nicht so unangreifbar sich verhalten, als gewöhnlich angenommen wird. Nach allgemein vertretener Ansicht wird der Schwefelkohlenstoff nur als ein indifferentes Lösungsmittel für Brom betrachtet und wenn es sich z. B. darum handelt kleine Mengen von Brom nachzuweisen, oder bei Substitutionsvorgängen die zu energische Wirkung des reinen Broms durch Verdünnung abzuschwächen, so wird gewöhnlich Schwefelkohlenstoff angewandt. Aus einer solchen Lösung soll schon durch Schütteln mit Wasser (Lampadius) oder erst mit wässerigen Alkalien (Löwig) das Brom vollständig sich entziehen lassen. Auch bei höherer Temperatur, sogar in der Glühhitze, soll nach den Angaben von Kolbe [2]) und Bolas u. Groves [3]) Brom auf Schwefelkohlenstoff nicht einwirken. Nach einer späteren Mittheilung der letztgenannten Forscher [4]) fand zwar nach einem mehrere hundert Stunden dauernden Erhitzen von Brom und Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren auf 180° eine geringe Einwirkung statt und es bildete sich nach dem Neutralisiren mit Natronlauge und Destilliren des so erhaltenen Oels eine Flüssigkeit, welche grösstentheils aus unverändertem Schwefelkohlenstoff bestand und nach dem Verdunsten ganz wenig eines krystallinischen Körpers hinterliess, welchen Bolas und Groves dem äussern Ansehen nach für Tetrabromkohlenstoff hielten, da diese Verbindung sich leichter und in grösserer Menge bildete, wenn dem Schwefelkohlenstoff und Brom etwas Jod oder gewisse Metalle, wie Antimon, Wismuth u. s. w. zugesetzt wurden. Etwas bestimmtere aber immer noch unvollständige Angaben, durch welche eine Einwirkung des Broms auf Schwefelkohlenstoff zunächst bei Gegenwart von Wasser constatirt wurde, liegen von Berthelot [5]) vor. Nach demselben bildet sich nach mehrmonatlichem Stehen einer Mischung von Brom, Schwefelkohlenstoff und Wasser ein Kohlenstoffsulfooxy-

---

[1]) Hell und Mühlhäuser, diese Berichte XII, 727.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 56, p. 148.
[3]) Ebendas. 156, p. 60.
[4]) Ebendas. 160, p. 160.
[5]) Ann. Chim phys. (3) 53, 145.

bromid, das nach dem Entfärben mit Kalilauge, Destilliren der sich abscheidenden Schicht zwischen 150—200° als farbloses oder hellorange gelbes, eigenthümlich riechendes, sehr haftendes Oel übergeht.

Da sich aus diesen unvollständigen Angaben eine Erklärung über die eigenthümliche Wirkung des Schwefelkohlenstoffs nicht gewinnen liess, so erhielten wir Veranlassung, das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zum Brom unter verschiedenen Verhältnissen und bei Gegenwart verschiedener Körper genauer zu studiren.

Wir theilen zuerst die Versuche mit, welche wir beim Zusammenbringen von ganz reinem Brom und Schwefelkohlenstoff unter Ausschluss von Wasser oder eines anderen fremden Körpers erhalten haben. Dieselben zeigen, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur die beiden Körper auf einander wirken, und dass eine wohlcharakterisirte, krystallisirbare Verbindung entsteht, welche so beständig ist und so leicht isolirt werden kann, dass es eigentlich ganz wunderbar erscheint, dass diese Verbindung nicht schon längst aufgefunden wurde.

Lässt man ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Brom, am besten im Verhältniss 1 CS_2 : 2 Br_2, einige Tage stehen, und unterwirft dann dasselbe einer langsamen Destillation auf schwach siedendem Wasserbade, so hinterbleibt eine von der Dauer des Stehens und von dem Mischungsverhältniss der beiden Körper abhängige Menge eines weniger flüchtigen braunroth gefärbten öligen Rückstandes, welcher im verschlossenen Glase vor Feuchtigkeit geschützt, auch nach längerem Aufbewahren nicht erstarrt. Bringt man jedoch denselben mit Wasser zusammen, oder lässt man ihn an der feuchten Luft stehen, so verwandelt er sich allmälig in eine gelblich gefärbte Krystallmasse, welche durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden kann. Noch leichter und rascher gelingt die Abscheidung dieses krystallisirten Körpers, wenn man den öligen Rückstand statt mit Wasser mit Alkohol übergiesst, oder wenn man ihn zuvor in Aether löst und die ätherische Lösung mit Alkohol versetzt. Unter merkbarer Wärmeentwicklung erfolgt so fast momentan die Abscheidung der Krystalle. Wendet man einen möglichst alkoholfreien Aether an, so löst sich das Oel darin auf, ohne dass sich zunächst etwas abscheidet. Erst nach stunden- und tagelangem Stehen trübt sich die Lösung, es scheidet sich ein schweres Oel zu Boden, und allmälig beginnt auch die Abscheidung der Krystalle, die dann aber dafür um so grösser und schöner ausgebildet werden.

Der neue Körper bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether kleine, flache, wasserhelle, stark glänzende, prismatische Krystalle oder bei langsamer Ausscheidung grosse, anscheinend rhombische Tafeln, an denen glänzende Pyramiden- oder Domenflächen wahrzu-

nehmen sind. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_2S_3Br_6$ wie folgende Analysen[1]) beweisen:

	I.	II.	$C_2S_3Br_6$ verlangt
C	4.01	4.08	4.00 pCt.
S	16.49	16.75	16.00 »
Br	79.68	80.12	80.00 »

Das Kohlenstoff- oder Carbotrithiohexabromid, wie wir die neue Verbindung wohl bezeichnen dürfen, schmilzt im reinsten Zustande bei 125° unter Rothfärbung und erstarrt wieder beim Erkalten zu einer röthlich krystallinischen Masse. Bei höherer Tempe-

[1]) Die Kohlenstoffbestimmung wurde in der üblichen Weise durch Verbrennen mit chromsaurem Blei, die Brom- und Schwefelbestimmung nach der sehr empfehlenswerthen Methode von Brügelmann, Zeitschr. anal. Chem. Jahrg. 15, p. 1, 1876 und Jahrg. 16, p. 1, 1877 durch Verbrennen im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem, glühenden, chlor- und schwefelsäurefreien Natron ausgeführt. Da wir hierbei die Schwefelsäure nicht titrirten, sondern gewichtsanalytisch als schwefelsauren Baryt bestimmten, und bekanntlich dieser salpetersauren Baryt mit niederreisst und hartnäckig zurückbehält, so erklärt sich dadurch der durchgängig um ½ — 1 pCt. zu hohe Schwefelgehalt. Frühere Bestimmungen, welche nach der älteren Carius'schen Methode durch Erhitzen mit Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt wurden, ergaben ebenfalls mit den obigen ziemlich übereinstimmende Resultate. Dieselben schwankten, je nach dem Grade der Reinheit der zur Analyse verwandten Substanz, zwischen 15.4 und 17.9 pCt. Schwefel und 78.1 und 81.8 pCt. Brom. Für die Beurtheilung der Formel ist besonders der Kohlenstoffgehalt maassgebend, da im Schwefel- und Bromgehalt von der oben angenommenen auch die Verbindungen CS_2Br_4 und $CSBr_2$ nur wenig differiren. Es verlangt:

	CS_2Br_4	$CSBr_2$
C	3.03	5.88 pCt.
S	16.16	15.68 »
Br	80.80	78.43 »

Die aus dem bei der Elementaranalyse gefundenen Wasser berechnete Menge Wasserstoff bewegte sich immer nur zwischen den Grenzen 0.15 bis 0.20 pCt. Wasserstoff. Es sind dies Werthe, um welche gewöhnlich die Wasserstoffbestimmungen organischer Körper zu hoch ausfallen, und wir dürfen daher wohl annehmen, dass unsere Verbindung keinen Wasserstoff enthält. Wir wollen noch bemerken, dass die Analyse I mit Krystallen ausgeführt wurde, welche nur mit Aether in Berührung kamen, während der Analyse II eine Substanz zu Grunde liegt, welche sich unter einer Wasserschicht gebildet hatte und erst nachher zur weiteren Reinigung aus Aether umkrystallisirt wurde. Von den mittelst Alkohol ausgeschiedenen Krystallen haben wir zwar keine Analyse ausgeführt, da sie aber im Schmelzpunkt und nach dem Umkrystallisiren aus Aether auch im Aussehen mit I und II übereinstimmten, so ist die Identität nicht zweifelhaft.

ratur zersetzt es sich unter Verbreitung von braunrothen Dämpfen, die sich zu einer Flüssigkeit (Bromschwefel?) condensiren, während Kohle hinterbleibt. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint es wenig flüchtig zu sein. Es besitzt im reinsten Zustand fast keinen Geruch und Geschmack, beim Erwärmen tritt jedoch sofort ein eigenthümlicher Geruch auf, den besonders das Ausgangsprodukt der Krystalle, der ölige Rückstand, besitzt, und der auch den weniger sorgfältig gereinigten Krystallen anhaftet.

In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Aether, Alkohol, sowie Eisessig schwerlöslich, etwas leichter beim Siedepunkt dieser Lösungsmittel. Zwei Bestimmungen der Löslichkeit in Aether ergaben: 100 Theile Aether lösen in der Siedhitze 4 9 und 5.0 Theile, bei dem Gefrierpunkt des Wassers nur 2.3 und 2.4 Theile des Thiobromids. Es scheidet sich somit gerade die Hälfte des in dem siedenden Aether Gelösten wieder aus. Etwas leichter löst es sich in Benzol, Petroleumäther, Chloroform und besonders leicht in Schwefelkohlenstoff und in Brom.

Verdünnte Alkalien sind in der Kälte ohne Einwirkung; beim Erhitzen mit concentrirter Natronlauge im Wasserbade, wobei, um Sauerstoff auszuschliessen, ein Strom von Wasserstoffgas hindurchgeleitet wurde, löst es sich vollkommen auf und die Lösung färbt sich braun durch Bildung von Polysulfureten des Natriums. Werden dieselben mit Chlorcadmium gefällt, und die Lösung vom ausgeschiedenen Schwefelcadmium und Cadmiumoxydhydrat abfiltrirt, so lässt sich in der Lösung weder Schwefelsäure noch Thioschwefelsäure nachweisen. Die Lösung trübt sich auf Zusatz von Salzsäure und Chlorbaryum höchst unbedeutend.

Die Einwirkung des Alkalihydrats entspricht daher genau der Gleichung:

$$C_2S_2Br_6 + 12\,NaOH = 2\,Na_2CO_3 + Na_2S_3 + 6\,NaBr + 6\,H_2O.$$

Aehnlich ist auch die Wirkung des Barytwassers. Es bilden sich Schwefelbaryum, Brombaryum, Kohlensäure und, da die Luft nicht so vollkommen abgeschlossen wurde, auch etwas schwefelsaurer Baryt. Mit überschüssigem Bleioxyd und Wasser einige Tage erwärmt, tritt gleichfalls die Bildung von Schwefelblei ein, was sich durch Schwarzfärbung zu erkennen giebt. Das wässrige Filtrat liefert beim Abdampfen einen kaum nennenswerthen Rückstand; ein lösliches Bleisalz einer Carbon- oder Sulfonsäure ist somit nicht entstanden. Der Rückstand enthielt noch über die Hälfte des unveränderten Thiobromids, welches sich durch Ausschütteln mit Aether entziehen liess, ausserdem war neben unverändertem Bleioxyd, Schwefel- und Bromblei noch kohlensaures und schwefelsaures Blei nachzuweisen. Die Einwirkung

erfolgt in diesem Falle unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs nach der Gleichung:

$$C_2S_3Br_6 + 8PbO + O_2 = 2PbCO_3 + 3PbBr_2 + 2PbS + PbSO_4.$$

Mit überschüssigem Brom und Wasser längere Zeit im Wasserbade erhitzt, wird es allmählich oxydirt. Die Röhre zeigt beim Oeffnen Druck, das entweichende Gas besteht wesentlich aus Kohlensäure, ausserdem hat sich noch viel Bromwasserstoff und Schwefelsäure gebildet. Die Menge der durch Chlorbaryum fällbaren Schwefelsäure entspricht aber nur $^2/_3$ des in der Substanz enthaltenen Schwefels. In welcher Form oder Verbindung sich das andere $^1/_3$ Schwefel befindet, waren wir bis jetzt noch nicht im Stande nachzuweisen.

Die Constitution der neuen Verbindung ist weder aus seinen Bildungsverhältnissen noch aus seinen Zersetzungsprodukten sicher zu erschliessen, indem sich eine Reihe von Formeln aufstellen lassen, die alle diesem Verhalten Rechnung tragen.

Was zunächst die Bildung dieses eigenthümlichen Körpers anbelangt, so scheint aus den bisherigen Beobachtungen hervorzugehen, dass sich beim Zusammenstehen von Brom und Schwefelkohlenstoff zunächst die Verbindung CS_2Br_4, die man entweder

$$Br_2 = S = C = S = Br_2 \quad \text{oder} \quad Br_2C\begin{matrix}SBr\\SBr\end{matrix}$$

constituirt annehmen kann, bildet.

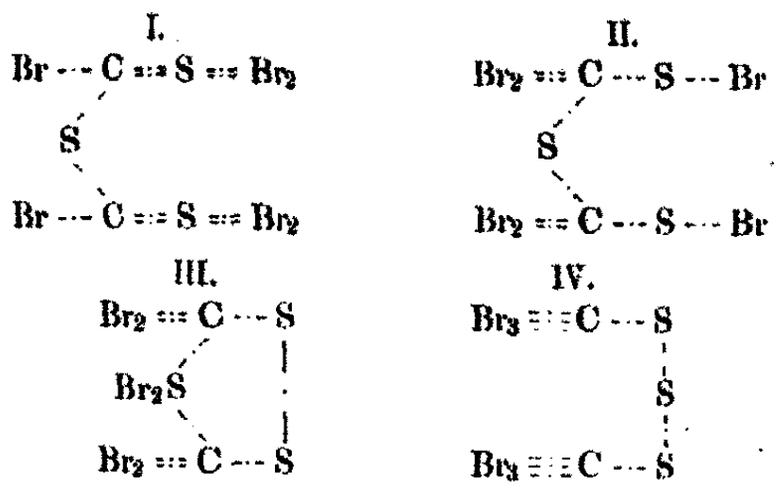
Der ölige, braungefärbte, bei gutem Verschluss nicht erstarrende Rückstand, der bei vorsichtiger Destillation eines Gemenges von Schwefelkohlenstoff und Brom hinterbleibt, hat in der That nahe diese Zusammensetzung. Eine Analyse dieses öligen und durch längeres Hindurchleiten eines trockenen Luftstromes möglichst von unverbundenem Schwefelkohlenstoff und Brom befreiten Produkts ergab:

		$C.S_2Br_4$ verlangt
C	3.10	3.03 pCt.
S	14.47	16.16 »
Br	83.08	80.80 »

Dieser Körper wird nun durch alle solche Substanzen, welche wie Wasser, Alkohol u. s. w. von Bromschwefel leicht zersetzt werden, oder die geneigt sind, Bromschwefel anderen Verbindungen zu entziehen, verändert, indem sich entsprechend der Gleichung:

$$2\,CS_2Br_4 - SBr_2 = C_2S_3Br_6$$

aus 2 Molekülen des Additionsproduktes 1 Molekül Schwefelbromid abspaltet, und dadurch der krystallisirte Körper entsteht. Dass durch diesen Condensationsvorgang Kohlenstoff mit Kohlenstoff vereinigt wird, erscheint nicht wohl wahrscheinlich, und kommen daher als Ausdruck für die Gruppirung der Atome in dem Kohlenstoffdithiohexabromid hauptsächlich folgende Formeln in Betracht:



Wir geben der letzteren namentlich im Hinblick auf die Bildung von Natriumpolysulfid bei der Einwirkung von Natronlauge und auf die verhältnissmässig grosse Beständigkeit und Unveränderlichkeit durch hydroxylhaltende Verbindungen den Vorzug. Ueber Versuche, welche die Aufklärung der Constitution dieser interessanten Verbindung und die Ermittelung der für ihre Bildung günstigsten Mischungs- und Temperaturverhältnisse zum Zwecke haben, sowie auch über die Einwirkung des Broms auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart anderer Substanzen werden wir demnächst Mittheilung machen.

Stuttgart. chem. Laborat. d. techn. Hochschule, Februar 1882.

---

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

IV. Mittheilung.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 15. Februar.)

β-Naphtochinonmonanilid.

In diesen Berichten XIV, 1493 habe ich, veranlasst durch eine Notiz Liebermann's[1]) über das β-Naphtochinonanilid verschiedene Versuche von Wahl und mir über dieselbe Verbindung mitgetheilt. Diese Versuche haben ergeben, dass das erwähnte Anilid von dem Anilid des α-Naphtochinons und den übrigen Aminderivaten der Chinone, welche im hiesigen Institut untersucht worden sind, dadurch abweicht, dass es sich wie eine schwache, einbasische Säure verhält[2]);

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1310.

[2]) Zur Darstellung der unlöslichen Salze wurde früher das Kalisalz benutzt, welches vollständig unlöslich in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali ist; die Salze werden indessen auf diesem Wege selten rein erhalten,

beim Erhitzen mit Essigsäure oder mit Alkohol und Schwefelsäure geht es in das α-Naphtochinonanilid über, im letzteren Falle unter gleichzeitiger Bildung von Oxychinon.

Ganz unentschieden musste ich es damals lassen, ob die sauren Eigenschaften auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe beruhen, oder ob sie auf andere Ursachen zurückzuführen sind. Verschiedene Beobachtungen, namentlich, dass es in keiner Weise[1]) gelingen wollte, den durch Metallatome oder Alkoholradikale vertretbaren Wasserstoff durch Säureradikale zu ersetzen, liessen Zweifel an dem Vorhandensein einer Hydroxylgruppe aufkommen und aus diesem Grunde erschien es mir angemessen, keine Formel für das β-Anilid aufzustellen.

In einer zweiten Mittheilung[2]), worin die von mir festgestellte Umwandlung des β-Derivates in das α-Derivat näher erörtert wird, meint Liebermann, ich hätte die von ihm »begründete« Formel unbeachtet gelassen und desshalb sei mir jene Umwandlung nicht verständlich gewesen. Dieses ist nicht richtig; ich habe die von Liebermann aufgestellte, aber nicht begründete Formel ebenfalls in Aussicht genommen und musste dieses um so mehr thun, als bereits von Breuer und mir[3]) derartige Oxyaminderivate dargestellt worden waren, aber bei jenen Derivaten liess sich das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe leidlich sicher nachweisen, hier dagegen nicht. Ausserdem war mir die Bildung des α-Naphtochinonanilin's aus gew. Oxynaphtochinon noch nicht bekannt; ich war vielmehr auf Grund directer Versuche, welche ich vor längerer Zeit zur Aufklärung der Constitution des α-Anilid mit dem Oxychinon hatte anstellen lassen, der Meinung, das letztere reagire überhaupt nicht leicht mit Aminen und das bei der oben erwähnten Umwandlung auftretende Oxynaphtochinon sei ein secundäres Produkt und erst aus dem zuvor gebildeten α-Anilid entstanden. Leider habe ich mich damals auf die Richtigkeit der gemachten Beobachtungen verlassen, erst viel später erschienen sie mir zweifelhaft, und veranlasste ich Dr. Baltzer zu einer Wieder-

---

man stellt sie besser aus der Natriumverbindung dar. Letztere wird durch Zusammenbringen von reinem Anilid mit der berechneten Menge von Natrium und Alkohol erhalten. Die mit dieser Lösung dargestellten Salze von Calcium, Baryum, Kupfer, Quecksilber, Zink u. s. w. gaben bei der Analyse Werthe, welche recht gut der Formel $C_{16}H_{10}R'NO_2$ entsprachen.

[1]) So entstand z. B. aus dem Silbersalz, welches das Silber gegen Alkoholradikale auszutauschen vermag, beim Uebergiessen mit trockenem Aether und Acetylchlorid, Acetylbromid oder Benzoylchlorid unter Abscheidung von Chlor- resp. Bromsilber α-Naphtochinonanilid. Aus dem β-Anilid wurde mit Essigsäureanhydrid Acetanilid neben α-Anilid und Oxynaphtochinon erhalten, bei der Einwirkung von Säurechloriden entstanden complicirte Chlorverbindungen.

[2]) Diese Berichte XIV, 1664.

[3]) Ebendaselbst XIII, 631.

aufnahme derselben, zu spät indessen, um noch Nutzen davon ziehen zu können; in dieser Beziehung ist Liebermann mir zuvorgekommen.

Jetzt, wo diese Versuche vorliegen, erscheint es allerdings am einfachsten, die Beziehungen beider Chinonderivate so darzustellen, wie es Liebermann [1]) thut; das β-Naphtochinonanilid ist dann ein Analogon des Oximidonaphtols [2]). Weitere und richtige Beweise für die erwähnten Beziehungen kann man noch in der von mir beobachteten Ueberführung des Diimido- und Oximidonaphtols und des Oxynaphtochinons in das Dianilid, Ditoluidid u. s. w. des β-Naphtochinons finden; dieselbe gelingt direkt bei dem Diimido- und Oximidonaphtol, bei dem Oxynaphtochinon dagegen nur mit Hülfe der Aetherarten des Oxynaphtochinons [3]).

Trotzdem darf nicht vergessen werden, dass die Derivate des β-Naphtochinons noch lange nicht ausreichend untersucht worden sind, um endgültig über dieselben urtheilen zu können und habe ich desshalb meine Versuche noch nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

In meiner ersten Mittheilung habe ich darauf hingewiesen, dass das Studium der Aetherarten, speciell die Spaltung derselben, Aufschluss geben könnte über die Constitution der betreffenden Derivate, d. h. soweit es zunächst das durch Metallatome oder Alkoholradikale vertretbare Wasserstoffatom anbetrifft. Beim Vorhandensein einer Hydroxylgruppe durfte ein Aether des Oxynaphtochinons erwartet werden; war die Gruppe NH die Ursache der sauren Eigenschaften, so musste ein alkylirtes Anilin entstehen, tauschte sich ein Wasserstoffatom des Chinons aus, ein höheres Homologe des Oxynaphtochinons.

Bei diesen Untersuchungen haben sich einige Schwierigkeiten ergeben, welche auch durch Aufwand von viel Material nicht gehoben werden konnten. Die Darstellung der Aetherarten (Methyl-, Aethyl-,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 73. In welcher Form die beiden Sauerstoffatome in den Chinonen enthalten sind, muss noch unentschieden bleiben und von einer Vergleichung mit den Phenonthrenchinon kann meiner Ansicht nach vorläufig keine Rede sein.

[2]) Eine vergleichende Untersuchung ist begonnen.

[3]) Das Oxynaphtochinon hat sich bis jetzt nur in α-Naphtochinonanilid überführen lassen und auch in dieses konnte kein weiterer Anilinrest eingeführt werden. Geht man aber von den Aethern (Aethyl-, Methyl-, Propyläther) aus, so erhält man leicht schön krystallisirende Verbindungen von der allgemeinen Formel: $C_{10}H_5\begin{cases}NHR'\\NR'\\O\end{cases}$, welche mit Säuren gut krystallisirende Salze liefern und welche sich ebenfalls direkt aus β-Naphtochinon darstellen lassen. Auch diese Reaktion dürfte eine allgemeine sein, worüber Versuche mit den Aethern des Chloroxynaphtochinons und andere analoge Verbindungen entscheiden sollen. Das Dianilid hat augenscheinlich schon Goes (diese Berichte XIII, 123) unter Händen gehabt.

Propyl-, Isopropyläther), welche sehr schöne, gut krystallisirende Körper sind, gelang mir anfangs nicht immer und ausserdem erhielt ich bei zahlreichen Analysen Zahlen, welche Zweifel aufkommen lassen mussten, ob wirklich in den Derivaten 1 Atom Wasserstoff durch ein Alkoholradikal ersetzt sei.

Die Darstellung der Aether wurde zuerst mit Hülfe des Silbersalzes versucht, doch muss hierbei die Anwendung von Jodalkylen vermieden werden, da sehr viel harzige und schmierige Produkte entstehen; die Bromide eignen sich hier viel besser.

Bei Anwendung von Bromäthyl wird indessen stets ein grosser Theil des angewandten Anilids zurückerhalten und gleichzeitig entstehen auch α-Monanilid und β-Dianilid, welche die Reinigung des Aethers sehr erschweren. Bei Weitem besser gelingt die Darstellung des Isopropyläthers, obgleich auch hier die erwähnten Nebenprodukte entstehen.

Später wurde von der Natriumverbindung ausgegangen; die Ausbeute ist ebenfalls wenig befriedigend und Nebenprodukte bilden sich auch hier; bei einigen Versuchen entstand sogar kein Aether, sondern fast ausschliesslich α-Monanilid neben sehr wenig β-Dianilid. Es war dies der Fall, als die Natriumverbindung mit Jodäthyl oder auch Bromäthyl in alkoholischer Lösung einige Stunden auf 100° erhitzt wurde [1]).

Zur Darstellung der Aether verfährt man am besten in der Weise, dass eine mit Hülfe von Natrium bereitete alkoholische Lösung des Anilids mit etwas überschüssigem Alkylbromid am Rückflusskühler einige Zeit erwärmt wird. Man setzt dann etwas Natronlauge zu, um das unveränderte Anilid in Lösung zu erhalten, fällt mit Wasser aus und reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Methyläther. Aus dem Silbersalz mit Jodmethyl (10 g Salz lieferten 0.6 g Aether). Gelbe Nadeln, in Alkohol und Aether ziemlich löslich; bei 150—151° schmelzend. (Gef.: 77.41 C und 5.31 H; 76.98 C und 5.54 H. Ber.: 77.56 C und 4.94 H.)

Aethyläther. Aus Silbersalz und aus Natriumsalz dargestellt. Krystallisirt in prächtigen, glänzend rothen, durchsichtigen, grossen, monoklinen Prismen oder in dicken, säulenartigen Krystallen. Er löst sich leicht in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, Chloroform, weniger in Benzin. Schmelzpunkt 104°. (Gef.: 78.03 C und 6.04 H; 77.13 C und 5.74 H; 77.79 C und 5.43 H; 5.08 und 5.31 N. Ber.: 77.98 C, 5.42 H, 5.05 N.)

---

[1]) Hier muss das Bromäthyl oder Jodäthyl die Veranlassung zur Umlagerung sein; sie findet auch statt, wenn das β-Anilid in alkoholischer Lösung ohne Natrium mit den erwähnten Verbindungen erhitzt wird.

Isopropyläther. Aus dem Silbersalz dargestellt. Bildet wie der Aethyläther grosse, schöne Krystalle von mehr gelber Farbe, löst sich in heissem Alkohol und in Aether leicht auf und schmilzt bei 99—100°. (Gef.: 77.59 und 78.09 C; 6.33 und 6.25 H; 4.95 und 4.92 N. Ber.: 78.35 C, 5.84 H, 4.81 N.

Propyläther. Aus dem Natriumsalz dargestellt. Gleicht fast vollständig dem Aethyläther und schmilzt bei 103—104°. (Gef.: 77.84 C und 6.36 H.)

Versuche, den Benzyläther, sowie Aether mit 2 werthigen Alkoholradikalen darzustellen, sind bis jetzt erfolglos geblieben.

Gegen Alkalilauge sind die Aether sehr beständig, sie verharzen etwas, werden aber nicht verseift, von heisser Essigsäure werden sie leicht gelöst, die Lösung nimmt beim Kochen oder Erhitzen im Wasserbad rasch eine violette Farbe an und enthält jetzt nicht mehr den ursprünglichen Aether, sondern **β-Dianilid**, das leicht in reinem Zustande erhalten werden kann. Gleichzeitig bildet sich stets etwas α-Monanilid, einmal bildete letzteres auch die Hauptmenge. Von concentrirter Schwefelsäure werden die Aether beim Erwärmen langsam gelöst, beim nachherigen Verdünnen mit Wasser gab der **Aethyläther** gelbe Nadeln, welche bei 105—106° schmolzen, niemals aber β-Monanilid, während der **Isopropyläther** unter gleichen Bedingungen stets β-Monanilid lieferte. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure lösen sich die Aether auf, beim Verdünnen mit Wasser lieferte der **Aethyläther** bei 106° schmelzende Nadeln neben gewöhnlichem Oxynaphtochinon, einmal auch β-Dianilid; der **Isopropyläther** stets gelbe Nadeln, welche in heissem Wasser löslich waren, bei 111—113° schmolzen und mit Essigsäure und Anilin bei 186° schmelzende, rothe Nadeln (α-Monanilid?) lieferten. Diese durch Spaltung der Aether entstehenden Verbindungen scheinen keine Aether des Oxychinons zu sein. (Der Aethyläther des Oxychinons schmilzt bei 123—124.) Ihre weitere Untersuchung ist bereits in Angriff genommen.

Ausserdem wurde noch die Einwirkung von Salpetersäure, von Brom und von salpetriger Säure auf das β-Monanilid untersucht.

Concentrirte Salpetersäure wirkt nitrirend ein, die Nitrogruppe tritt in den Anilinrest, die Reaktion verläuft also ähnlich wie bei dem **α-Monanilid**. Brom reagirt, je nachdem es bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder Essigsäure einwirkt, verschieden. Im ersten Fall entstehen bromreiche Derivate (Additionsprodukte), welche sich schliesslich durch verschiedene Zwischenstufen auf ein Monobromid zurückführen lassen, welches auch direkt aus β-Chinon und *p*-Bromanilin dargestellt werden kann. Im zweiten Fall lassen sich **farblose** bromreiche Verbindungen erhalten, welche möglicherweise nicht mehr in nahem Zusammenhang mit dem ursprünglichen Anilid stehen. Alle

diese Verbindungen sind genauer untersucht, dürften aber wohl zur Aufklärung über die Natur des β-Anilids wenig beitragen.

Sehr interessante Körper entstehen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das β-Anilid, über welche ich in der Kürze das Folgende mittheilen will.

Leitet man zu in Alkohol feinvertheiltem β-Anilid salpetrige Säure, so geht das β-Anilid unter dem Einfluss der entstehenden freien Salpetersäure langsam in Lösung; unterbricht man das Einleiten, noch ehe vollständige Lösung erfolgt ist, und lässt in der Kälte stehen, so scheiden sich lange, weisse oder gelblich weisse Nadeln ab, deren Menge aber bei den einzelnen Versuchen sehr variirte. Dieselben Nadeln erhält man, wenn das β-Anilid mit Alkohol übergossen wird, der vorher mit salpetriger Säure gesättigt worden ist; Zusatz von Essigsäure oder auch von Salpetersäure begünstigt in der Regel die Abscheidung. Fährt man aber mit dem Einleiten der salpetrigen Säure fort, so erwärmt sich die Flüssigkeit und geräth ins Kochen, während sich in reichlicher Menge ein rother, krystallinischer Körper abscheidet. Rascher gewinnt man denselben, wenn das β-Anilid mit Essigsäure und Alkohol übergossen wird und dann salpetrige Säure eingeleitet wird. Die so erhaltenen Verbindungen stehen in sehr nahen Beziehungen. Die weisse Verbindung ist wenig beständig; beim Erhitzen verliert sie die Elemente von Alkohol (durch Elementaranalyse nachgewiesen) und geht in die rothe über; dasselbe ist der Fall, wenn sie aus Essigsäure umkrystallisirt wird, es tritt beim Erwärmen sofort Lösung ein und beim Erkalten scheiden sich schöne rothe Nadeln der zweiten Verbindung aus. Aus Alkohol lässt sie sich meistens ohne Veränderung umkrystallisiren, man erhält lange dünne, sehr leichte Nadeln. Gegen Alkali und gegen Reductionsmittel verhält sie sich genau wie die rothe Verbindung. (Gef.: 67.13 C und 5.11 H; 66.49 C und 4.79 H; 66.65 C und 4.53 H; 9.76 N und 9.55 N. Das Material stammt von verschiedenen Darstellungen und war wohl nicht immer frei von der rothen Verbindung.)

Die rothe Verbindung ist sehr beständig, sie löst sich ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure, sowie in rauchender Salpetersäure. In Alkohol ist sie sehr wenig löslich, ebenso in Benzol, etwas leichter wird sie von heisser Essigsäure gelöst; beim Erkalten einer heissen essigsauren Lösung scheidet sich die Verbindung in langen rothen Nadeln aus, welche bei etwa 245° zu einer fast schwarzen Flüssigkeit schmelzen. Mit Anilin erhitzt, färbt sich die essigsaure Lösung dunkel und scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen dunklen, flockigen Niederschlag aus; mit Chromsäure gekocht, tritt Einwirkung ein, man erhält einen bei 196—197° schmelzenden Körper; mit concentrirter Schwefelsäure und Phenol entsteht eine dunkle Färbung.

Die rothe Verbindung besitzt keine sauren Eigenschaften mehr, von Ammoniak und kohlensaurem Natron wird sie nicht verändert, von Alkali dagegen unter vorheriger momentaner Lösung in einen schön gelben krystallinischen Körper (siehe unten) verwandelt. Reducirende Substanzen führen sie in einen schön blauen Körper über; bei weiterer Reduktion entsteht eine farblose Verbindung, welche sich aber sehr leicht in die blaue verwandelt.

Die Analyse der rothen Verbindung ergab: 69.52 C und 3.52 H; 69.94 C und 3.40 H; 69.70 C und 4.09 H; 10.66 N und 10.76 N.

Die erwähnte blaue Verbindung lässt sich am besten mit Hülfe ihres weiteren Reduktionsproduktes darstellen. Man erwärmt die rothe Verbindung mit Kaliumbisulfit und Wasser bis zur Lösung, filtrirt und säuert mit Schwefelsäure an. Die Flüssigkeit trübt sich sehr bald von ausgeschiedenen blauen Flocken, die durch Auswaschen mit Wasser gereinigt werden können. Getrocknet stellt die Verbindung eine dem Indigo völlig gleichende Masse dar. In Alkohol, Aether, Benzol löst sie sich nur wenig auf; in heisser Essigsäure ist sie leicht löslich; sie zeigt das Verhalten einer sehr schwachen Base, deren Salze wenig beständig zu sein scheinen. Das salzsaure Salz bei Gegenwart von Alkohol mit Salzsäure dargestellt, bildet kleine, dunkle Nädelchen. In essigsaurer Lösung mit Salpetersäure behandelt, geht die Verbindung in einen gelbrothen Körper über, diese Umwandlung erfolgt jedenfalls durch Fortnahme von 2 Wasserstoffatomen. Diese beiden Atome können anscheinend auch durch Säureradicale ersetzt werden; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht der blaue Körper rasch in Lösung, und Wasser fällt eine helle, krystallinische Substanz.

Diese Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in goldgelben sehr leichten Blättern, welche bei 215° schmelzen, beim Kochen mit Säuren tritt Verseifung ein. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grauer Farbe, welche durch Zusatz von Wasser in Roth übergeht. Die Analyse der blauen Verbindung ergab: 72.7 C und 4.4 H 72.43 C und 4.05 H; 10.38 N und 10.04 N. Die Acetylverbindung ergab: 70.00 C und 4.24 H; 8.24 N und 8.05 N.

Der gelbrothe Körper, welcher durch Oxydation des blauen entsteht, krystallisirt aus heisser Essigsäure in feinen Blättchen oder Nadeln, welche bisweilen einen Stich ins braune zeigen; er schmilzt bei etwa 275°. Von reducirenden Mitteln wird er wieder in die blaue Verbindung übergeführt, von Alkali in die oben erwähnte gelbe.

Die Analyse ergab: 72.87 C und 3.61 H; 72.82 H und 3.39 H; 10.81 N und 10.99 N.

Was endlich die oben erwähnte bei der Einwirkung von Alkali auf die rothe Substanz entstehende gelbe Verbindung anbetrifft, so

ist dieselbe vorläufig noch wenig untersucht worden. Sie lässt sich am besten aus heissem Alkohol umkrystallisiren und bildet feine, schwefelgelbe Nädelchen, welche bei 217° schmelzen und wie es scheint in keine der vorhergehenden drei Substanzen übergeführt werden können.

Die Analyse ergab: 77.3 C und 3.87 H; 77.67 C und 3.88 H; 77.49 C und 3.87 H; 12.61 und 12.06 N.

Aus den mitgetheilten Analysen der zuletzt erwähnten Verbindungen lassen sich mit Sicherheit keine Formeln ableiten. Legt man 1 Molekül β-Anilid, abgesehen von jeder Konstitutionsformel für dasselbe, zu Grunde, so kann man die Derivate in der folgenden Weise formuliren, doch stimmt die gefundene procentische Zusammensetzung nicht immer ausreichend mit der berechneten.

Die rothe Verbindung entsteht durch Eintritt von 1NO an Stelle von 1H = $C_{16}H_{10}(NO)NO_2$ [1]) und die weisse Verbindung ist nichts anderes, als eine Alkoholverbindung der rothen [2]). Jene Formel verlangt: 69.06 C; 3.60 H; 10.07 N; eine Verbindung mit 1 Molekül Alkohol 66.67 C; 4.94 H; 8.64 N; mit ½ Molekül Alkohol 67.77 C; 4.32 H; 9.30 N.

Durch Reducktion der NO-Gruppe entsteht die blaue Verbindung = $C_{16}H_{10}(NH_2)NO_2$, deren weitere Reduktion durch den Chinonsauerstoff bedingt sein kann. Die Formel verlangt: 72.72 C; 4.54 H; 10.6 N; eine Monocetylverbindung derselben: 70.66 C; 4.57 H und 9.15 N; eine Diacetylverbindung: 68.9 C; 4.6 H; 8.04 N.

Die aus der blauen Verbindung durch Oxydation entstehende, würde dann der Formel: $C_{16}H_9(NH)NO_2$ entsprechen: 73.28 C; 3.81 H; 10.68 N. Die gelbe Verbindung endlich, welche aus der vorigen, sowie aus der NO-Verbindung entsteht, lässt sich durch die Formel: $C_{16}H_9N_2O$ ausdrücken; sie würde dann aus der ersteren durch Austritt von OH, aus der letzteren von O_2H entstehen. Die Formel verlangt: 78.36 C; 3.67 H und 11.44 N.

Es ist aber auch möglich, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das β-Anilid je 2 Moleküle in Wirkung treten und dass die erhaltenen Körper 4 Atome Stickstoff enthalten und unter sich in ähnlicher Beziehung stehen wie Azoxy-Azo- und Hydrazoverbindungen. Abgesehen von der gelben Verbindung, welche durch Einwirkung von Alkali entsteht, hätte man dann:

$C_{32}H_{20}N_4O_5$	C = 71.11	H = 3. 7	N = 10.37
$C_{32}H_{22}N_4O_4$	C = 73.00	H = 4.17	N = 10.64
$C_{32}H_{20}N_4O_4$	C = 73.28	H = 3.81	N = 10.68.

[1]) Bei Annahme einer OH-Gruppe im Anilid sollte eine solche Verbindung noch saure Eigenschaften besitzen.

[2]) Auch mit anderen Alkoholen — Isobutyl-Amylalkohole u. s. w. — schienen Verbindungen zu existiren; die Darstellung ist aber schwierig.

Weitere Versuche werden hoffentlich die Natur dieser Verbindungen aufklären.

β-Naphtochinon-para- und Orthotoluidid.

Wie ich schon früher erwähnte, reagiren die Toluidine auf das β-Chinon genau so wie Anilin. Man erhält die entsprechenden Toluidinverbindungen und auch hier entstehen bei längerer Einwirkung Verbindungen mit 2 Toluidinresten.

Die *p*-Toluidinverbindung ist im Aeusseren nicht von der Anilinverbindung zu unterscheiden, schmilzt aber etwas höher und scheint etwas leichter löslich zu sein. Die Alkalisalze sind leicht löslich. Calcium-, Baryum-, Kupfer-, Blei-, Quecksilber- und Silbersalz sind unlösliche Niederschläge. Der Aethyläther gleicht dem Aether des Anilids, schmilzt aber höher, bei 132—133°.

Gegen Essigsäure verhält sich das Toluidid wie das Anilid; ebenso gegen salpetrige Säure. Bei Gegenwart von Alkohol entsteht die weisse Verbindung, welche hier schöne, glänzende Täfelchen bildet, die leicht in die rothe Verbindung übergehen. Letztere krystallisirt aus Essigsäure in langen rothen Nadeln, welche bei 240—245° unter Aufschäumen schmelzen. Gegen Natronlauge und gegen reducirende Mittel verhält sie sich wie die Anilinverbindung. Das blaue Reduktionsprodukt ist etwas leichter löslich und giebt eine Acetylverbindung, welche bei 190—191° schmilzt, und ein Oxydationsprodukt, dessen Schmelzpunkt bei 260—265° liegt.

Ganz analog ist das Verhalten des *o*-Toluids; die NO-Verbindung ist etwas leichter löslich und bildet nicht die schönen, langen Nadeln und das Reduktionsprodukt ist nicht schön blau, sondern schmutzig violett, verhält sich aber genau wie die entsprechende Para-Verbindung.

Diese Derivate werden jetzt von Herrn Brauns untersucht und werde ich demnächst darüber das Nähere mittheilen.

---

56. G. Merling: Ueber Tropin.

Zweite Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich Versuche beschrieben, welche angestellt waren, um durch Anwendung von A. W. Hofmann's Methode[2]) Aufschluss über die Constitution des Tropins zu gewinnen. Ich er-

[1]) Diese Berichte XIV, 1829.

[2]) Diese Berichte XIV, 494, 659, 705.

hielt durch Destillation des Dimethyltropinoxydhydrats Trimethylamin und wenig eines zur weiteren Untersuchung nicht ausreichenden indifferenten Oeles und glaubte eine einfache Spaltung nach der Gleichung

$$C_6H_8\begin{matrix}(CH_3)O\\(CH_3)_3\end{matrix}\Big\}N.OH = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\Big\}N + C_6H_7(CH_3)O + H_2O$$

annehmen zu dürfen.

Eine Wiederholung dieses Versuches mit mehr Material lehrte, dass die Zersetzung viel complicirter ist. Trotzdem ich von 40 g Tropin ausgegangen war, lieferte die Destillation des Dimethyltropinoxydhydrats nur etwa 1 g des indifferenten Oeles. Gegen Ende der Destillation gingen beträchtliche Mengen brauner, harziger Substanzen über, während in der Retorte ziemlich viel poröse Kohle zurückblieb. Trimethylamin trat während der *ganzen* Dauer der Operation, namentlich zu Anfang, in reichlicher Menge auf. Aus den harzigen Destillationsprodukten konnte ich eine kleine Menge einer mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen öligen Base isoliren, die vermuthlich mit Methyltropin isomer ist. Ihr Platinsalz gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
18 C	216	30.03	30.95 pCt.
36 H	36	5.00	5.07 »
2 N	28.1	3.91	— »
2 O	32	4.45	— »
6 Cl	212.7	29.57	— »
Pt	194.5	27.04	27.92 »
$(C_9H_{17}NO, HCl)_2, PtCl_4$	719.3	100.00 pCt.	

Die Base selbst unterscheidet sich durch ihre Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit in Wasser vom Methyltropin. Auch mit Ladenburg's β-Methyltropin[1]) kann sie nicht identisch sein, da dieses ein leicht lösliches Platinsalz bildet, während das meiner Base sehr schwer löslich ist.

Das indifferente Oel destillirte nach dem Entwässern zwischen 110° und 180°, unter Zurücklassung von brauner, zäher Substanz. Die Analyse verschiedener Fraktionen erwies, dass ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs mit einem sauerstoffhaltigen Körper vorlag.

Siedepunkt	110 bis 120°	120 bis 130°	130 bis 180°
C	86.17	87.88	79.00 pCt.
H	9.18	9.04	9.30 »
O	4.65	3.08	11.70 »
	100.00	100.00	100.00 pCt.

[1]) Diese Berichte XIV, 2131 und 2404.

Bringt man in allen 3 Fällen den Sauerstoff mit der zur Wasserbildung erforderlichen Menge Wasserstoff in Abrechnung, so ergeben sich für die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs Werthe, welche mit den für C_7H_8 berechneten nahezu übereinstimmen.

7C	84	91.30	90.85	90.99	90.80 pCt.
8H	8	8.70	9.15	9.01	9.20 »
C_7H_8	92	100.00	100.00	100.00	100.00 pCt.

Die gleiche Zusammensetzung hat Ladenburg[1]) für den beim Erhitzen von Dimethyltropinjodid mit Kalilauge auftretenden Kohlenwasserstoff nachgewiesen.

Ich beabsichtige nicht, das Studium der durch Einwirkung von Jodmethyl auf Tropin erhaltenen Körper in obiger Richtung weiter auszudehnen, da Ladenburg[2]) inzwischen denselben Gegenstand mit besserem Erfolge in Angriff genommen hat.

Ueber die mir bei dieser Gelegenheit von Ladenburg gemachten Vorwürfe darf ich wohl im Hinblick auf das von meinem früheren Lehrer, Hrn. Prof. Kraut, hierüber Gesagte (diese Berichte XIV, 2674) hinweggehen. Selbstverständlich halte ich mich für berechtigt, die Untersuchung des Tropins nach anderen Richtungen fortzusetzen. So habe ich in letzter Zeit hauptsächlich das Verhalten des Tropins gegen verschiedene Oxydationsmittel studirt und bin dabei zu folgenden Resultaten gekommen.

Bei Oxydation von Tropin mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung entsteht unter Abspaltung von 1 Atom Kohlenstoff als Kohlensäure eine Base, welche sich durch die Fähigkeit, bei Einwirkung von salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung[3]) zu bilden und beim Behandeln mit Jodmethyl Tropin zu regeneriren, als secundäre Base charakterisirt. Ich will dieselbe Tropigenin nennen.

Bei Darstellung dieser Base muss ein Ueberschuss des Oxydationsmittels vermieden werden, da überschüssiges übermangansaures Kali Kohlensäure, Oxalsäure und Ammoniak erzeugt.

Das Platinsalz des Tropigenins scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten seiner wässrigen Lösung neben Schwefelsäure in grossen

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2129.

[2]) Diese Berichte XIV, 2126.

[3]) Die Nitrosoverbindung wurde durch Zerlegung des salzsauren Salzes der neuen Base mit der berechneten Menge salpetrigsauren Silberoxyds und Verdampfen des Filtrats als farblose, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystallmasse gewonnen. Aus der weingeistigen Lösung wird sie durch Aether als farbloses, aus feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver gefällt, welches auf angesäuerte Jodkaliumstärkelösung nicht reagirt, dagegen die Liebermannsche Reaktion der Nitrosokörper zeigt und sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung zersetzt.

Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren rein erhalten werden. Sie sind in der Regel wasserfrei und bilden dann dunkelorangefarbene, in Wasser sehr leicht, in Weingeist nicht lösliche Tafeln; bisweilen schossen auch wasserhaltige, orangegelbe Krystalle an, welche an der Luft oder neben Schwefelsäure verwitterten. Nachstehende Analysen beziehen sich auf, bei 100 bis 110° getrocknete Salze verschiedener Darstellung.

		Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.	
14C	68	25.33	25.71	25.63	—	pCt.
28H	28	4.22	4.51	4.42	—	»
2N	28.1	4.24	—	—	—	»
2O	32	4.82	—	—	—	»
6Cl	212.7	32.07	—	—	—	»
Pt	194.5	29.32	29.23	29.23	29.40	»
$(C_7H_{13}NO, HCl_2, PtCl_4$	663.3	100.00 pCt.				

1) einmal, 2) wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, 3) durch Weingeist gefällt. — Das gewässerte Salz verlor neben Schwefelsäure 2.73 pCt. H_2O (Rechn. für 1 Mol. H_2O: 2.64) und hielt dann 29.45 pCt. Pt.

Sowohl das salzsaure, wie das jodwasserstoffsaure Salz des Tropigenins erwiesen sich als krystallisirbar. Letzteres ergab 49.21 pCt. J; Rechn. für $C_7H_{13}NO$, HJ: 49.80.

Freie Base. Aus den mit Kali oder Natronlauge übersättigten Lösungen ihrer Salze lässt sich die Base weder durch Destillation, noch durch Ausschütteln mit Chloroform oder Aether gewinnen. Wird dagegen die salzsaure Lösung mit der berechneten Menge Silberoxyd[1]) digerirt und vom Chlorsilber abfiltrirt, so resultirt eine farblose, sehr stark alkalisch reagirende Lösung der freien Base, welche ein wenig Chlorsilber gelöst enthält und durch Destillation im luftverdünnten Raume, unter gleichzeitigem Durchleiten eines langsamen Wasserstoffstromes, von sämmtlichem Wasser befreit wurde. Die Base blieb als feste, durch metallisches Silber geschwärzte Masse in der Retorte zurück. Sie sublimirte schon bei längerem Erhitzen auf 100° im Vacuum langsam in farblosen, harten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 161°, also um hundert Grad höher als der des Tropins liegt. Dass bei der Sublimation keine Zersetzung stattfindet, wurde durch Umwandlung des Sublimats und des rückbleibenden Antheils in Goldsalz und Analyse des letzteren erwiesen. (Siehe unten.)

Tropigenin ist in Wasser und Weingeist leicht, in Aether schwieriger löslich; an der Luft zieht es mit Begierde Kohlensäure an.

[1]) Ueberschuss an Silberoxyd ist zu ve meiden, da dieses von der freien Base in erheblicher Menge gelöst wird.

Kohlensäure, in die ätherweingeistige Lösung geleitet, erzeugt sofort einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aetherweingeist Zahlen gab, die annähernd mit den für $2(C_7H_{13}NO), CO_2$ berechneten übereinstimmen. Gef. 59.40 pCt. C; 9.39 pCt. H. Rechn. 60.40 pCt. C; 8.72 pCt. H.

Tropigeningoldchlorid krystallisirt aus heiss gesättigter wässeriger Lösung in schönen, goldgelben Blättchen oder Körnern, welche in kaltem Wasser schwer, in Weingeist leicht löslich sind. Die Analyse der neben Schwefelsäure getrockneten Verbindung gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden 1.	2.	3.	
7C	84	18.01	18.35	—	—	pCt.
14H	14	3.00	3.23	—	—	»
N	14	3.00	—	—	—	»
O	16	3.43	—	—	—	»
4Cl	141.8	30.40	—	—	—	»
Au	196.7	42.16	42.31	42.08	42.04	»
$(C_7H_{13}NO, HCl), AuCl_3$	466.5	100.00.				

1) einmal aus Wasser umkrystallisirt, 2) Goldsalz der sublimirten Base, 3) Goldsalz aus dem bei partieller Sublimation rückbleibenden Theil der Base, beide durch Umkrystallisiren gereinigt.

Verhalten des Tropigenius gegen Jodmethyl. Während Jodmethyl sich mit Tropin schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Wärmeentwicklung vereinigt, ist es auf die neue Base selbst in der Hitze scheinbar ohne Einwirkung. Kocht man dagegen, nach Zusatz von absolutem Alkohol, einige Zeit, so scheiden sich farblose, glänzende Würfel aus, welche Eigenschaften und Zusammensetzung des Methyltropinjodids besitzen.

	Berechnet für $C_8H_{15}NO, CH.J_3$	Gefunden
J	44.87	44.67 pCt.

Aether erzeugte in der weingeistigen Mutterlauge einen weissen, pulvrigen Niederschlag, welcher sich in absolutem Alkohol bis auf einen Rest des Methyltropinjodids löste und vermuthlich identisch ist mit jodwasserstoffsaurem Tropigenin. Zur Analyse reichte derselbe nicht aus.

Aus dem ätherischen Filtrat krystallisirte beim Stehen in der Kälte eine reichliche Menge jodwasserstoffsaures Tropin in schönen, farblosen Blättchen. Die Jodbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_8H_{15}NO, HJ$	Gefunden
J	47.21	47.64 pCt.

Zur weiteren Identificirung wurde die Verbindung mittelst Chlorsilbers in salzsaures Salz und dieses in Platindoppelsalz übergeführt, welches die characteristischen Formen des Tropinplatinchlorids zeigte. Eine Platinbestimmung mit 0.1534 g Substanz ergab 27.44 pCt. Platin; Rechn. 28.12.

Ertheilt man mit Ladenburg[1]) dem Tropin die Formel

$$\left.\begin{matrix}(C_7H_{12}O)_{II}\\ CH_3\end{matrix}\right\}N,$$

so kommt der durch Oxydation erhaltenen Base die Formel

$$\left.\begin{matrix}(C_7H_{12}O)_{II}\\ H\end{matrix}\right\}N$$

zu, welche dem Verhalten gegen Jodmethyl in einfacher Weise Rechnung trägt.

1) $$2\left(\left.\begin{matrix}C_{17}H_{12}O\\ H\end{matrix}\right\}N\right)+2CH_3.J=\left.\begin{matrix}C_{17}H_{12}O\\ CH_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}N.J+\left.\begin{matrix}C_7H_{12}O\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N.J$$

Tropigenin — Methyltropinjodid — jodwasserstoffs. Tropigenin.

2) $$\left.\begin{matrix}C_{17}H_{12}O\\ H\end{matrix}\right\}N+CH_3.J=\left.\begin{matrix}C_7H_{12}O\\ CH_3\\ H\end{matrix}\right\}N.J$$

jodwasserstoffsaures Tropin.

Von beiden Processen herrscht der letztere bei Weitem vor.

So interessant die mitgetheilten Beobachtungen an und für sich sind, vor Allem die Loslösung eines in directer Verbindung mit Stickstoff stehenden Kohlenstoffatoms durch Oxydation, so haben sie unsere Kenntniss von der chemischen Constitution des Tropins doch nur wenig gefördert; sie enthalten die Bestätigung der früher schon auf anderem Wege gemachten Erfahrung, dass im Tropin ein Atom Kohlenstoff als Methyl, im Sinne der oben angeführten Formel enthalten ist.

Der Frage nach der Constitution des Tropins bin ich wesentlich näher getreten durch Beobachtungen, welche bei Oxydation dieser Base mit Chromsäure gemacht wurden. Obgleich die Untersuchung noch nicht weit gediehen, bin ich doch schon im Stande, folgendes darüber mitzutheilen: Tropin liefert bei Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder mit Chromsäure, ohne Abspaltung von Kohlensäure, eine wohlcharakterisirte zweibasische Säure von der Formel $C_8H_{13}NO_4 = (C_6H_{11}N)\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}$, welche bei 220—240° 1 Mol.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2131.

Kohlensäure abspaltet und sich sowohl mit Basen, als auch mit Säuren zu verbinden vermag. Die salzsaure Verbindung vereinigt sich mit Platinchlorid und Goldchlorid zu gut krystallisirenden Doppelsalzen.

Von Salzen wurden dargestellt das Baryumsalz, Bleisalz, Kupfersalz, Zinksalz und Silbersalz. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich und zum Theil unkrystallisirbar. Das Silbersalz ist äusserst leicht zersetzlich; gelindes Erwärmen seiner wässrigen Lösung bewirkt sofort die Bildung eines Silberspiegels. Durch Weingeist wird es aus wässriger Lösung als weisser, flockiger, allmählig körnig werdender Niederschlag gefällt.

Die trockene Destillation der Säure mit Kalk liefert eine ölige, in Wasser lösliche Base (vielleicht identisch oder isomer mit Methylpiperidin?), welche ein krystallisirbares, leicht lösliches Platinsalz bildet. Daneben entstehen kleine Mengen von Ammoniak.

Von dem Studium dieser Base, mit dem ich soeben beschäftigt bin, erwarte ich weitere Aufschlüsse über die Constitution des Tropins.

---

57. W. Roser: Zur Kenntniss der Terebinsäure.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

In Verfolg eines von Professor Fittig gegebenen Gedankengangs liess ich auf Terebinsäureäther Natrium einwirken, um aus einer Natriumverbindung, deren Entstehung man nach den von Bredt[1]) mit Isocaprolacton, dem Spaltungsprodukt der Terebinsäure, gemachten Beobachtungen erwarten konnte, durch Behandlung mit Alkylhalogenen zu Homologen der Terebinsäure zu gelangen; der Reaktionsverlauf ist jedoch ein anderer[2]).

Natrium reagirt mit Terebinsäureäther, $C_9H_{14}O_4$, (Siedep. 273 bis 276) unter Wasserstoffentwicklung; das aus wasserfreiem Aether in

---

[1]) J. Bredt, Ann. Chem. 208, 58.

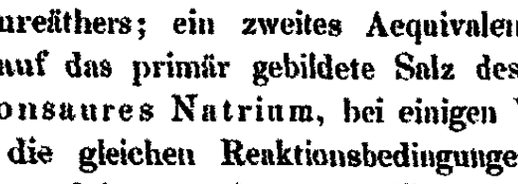
[2]) Die Terebinsäure wurde nach den Angaben von B. Mielck (Ann. 180, 45) dargestellt unter Benutzung der von Bredt angegebenen Verbesserung, welche in der Entfernung der Oxalsäure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure besteht. Aus den Mutterlaugen der Terebinsäure gelang es mir zwei Säuren darzustellen. Die eine $n(C_3O_2H_4)$ ist sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, schmilzt bei 96°, krystallisirt in weichen dünnen Blättern und giebt gut charakterisirte Salze, die zweite $n(C_3O_2H_6)$ krystallisirt sehr schön in grossen Tafeln aus Wasser, in welchem sie schwer löslich ist; sie schmilzt bei 206°.

kleinen, weissen Nadeln krystallisirende Reaktionsprodukt ($C_9H_{13}O_4Na$) ist aber nicht eine Natriumverbindung, analog der aus Isocaprolacton erhaltenen, sondern das Natriumsalz des sauren Teraconsäureäthers; dieser ($C_9H_{14}O_4$), durch Säuren aus dem Salz frei gemacht, ist flüssig und unterscheidet sich von dem isomeren Terebinsäureäther wesentlich durch seine sauren Eigenschaften. Durch doppelte Umsetzung des Natriumsalzes mit salpetersaurem Silber wurde das Silbersalz ($C_9H_{13}O_4Ag$) des sauren Aethers erhalten, es ist in Wasser schwer löslich und äusserst unbeständig. Beim Verseifen entsteht aus dem sauren Aether die Teraconsäure ($C_7H_{10}O_4$), welche Geissler[1]) schon unter den Destillationsprodukten der Terebinsäure fand.

Da an Stelle von Natrium bei Acetessigäther und Malonsäureäthersynthesen vielfach mit Erfolg Natriumäthylat angewandt wurde, untersuchte ich, ob dieses auch mit Terebinsäureäther so reagire wie das Metall. Terebinsäureäther mit 1 Aequivalent Natriumäthylat in alkoholischer Lösung behandelt, liefert ebenfalls das Natriumsalz des sauren Teraconsäureäthers; ein zweites Aequivalent Natriumäthylat wirkt verseifend auf das primär gebildete Salz des sauren Aethers, es entsteht teraconsaures Natrium, bei einigen Versuchen jedoch, bei welchen ich die gleichen Reaktionsbedingungen eingehalten zu haben glaubte, entstand bernsteinsaures Natrium.

Um die Bedingungen für die Entstehung der Bernsteinsäure festzustellen, machte ich unter Aufwand von viel Material eine grosse Anzahl von Versuchen, immer unter möglichstem Ausschluss von Wasser, ohne jene Säure wieder zu erhalten. Ganz neuerdings wurde ich nun bei der Verseifung einer grösseren Menge Terebinsäureäthers mit alkoholischem Kali durch die Bildung von Bernsteinsäure überrascht und vermuthe daher, dass für ihre Entstehung die Gegenwart einer bestimmten Menge Wasser erforderlich ist. Als Spaltungsprodukt des Terebinsäureäthers entsteht neben bernsteinsaurem Natrium vielleicht Aceton, welches in kleineren Mengen schwer zu fassen ist, ich suchte vergeblich nach diesem.

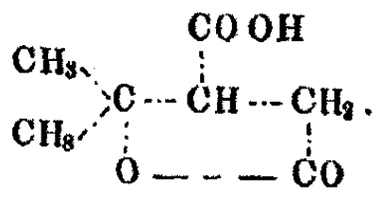
Da die Teraconsäure in naher Beziehung zur Isocapronsäure steht, zweibasisch ist, beim Destilliren ein Anhydrid bildet und mit BrH eine substituirte Säure der γ-Reihe giebt, kommt ihr sehr wahrscheinlich folgende Constitutionsformel zu:



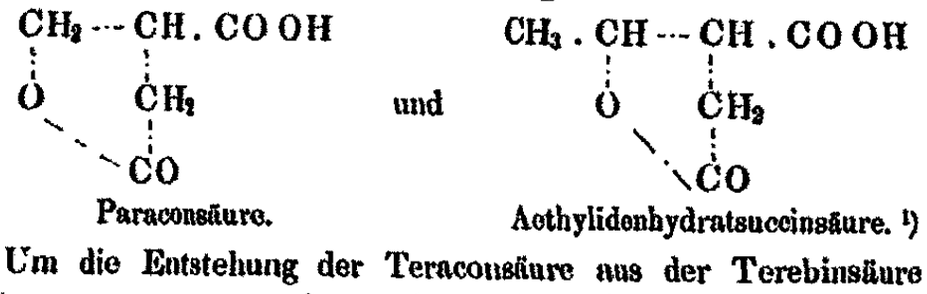
und die Terebinsäure ist wegen ihrer nahen Beziehungen zu Isocaprolacton, Teraconsäure und Bernsteinsäure:

---

[1]) Geissler, Ann. Chem. Pharm. 208, 50.



Danach ist die Terebinsäure homolog mit

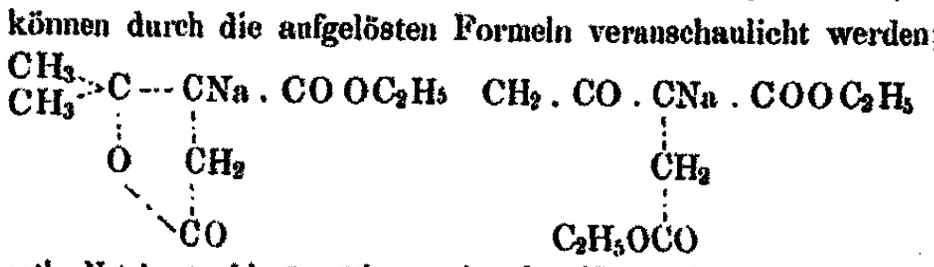


Paraconsäure. und Aethylidenhydratsuccinsäure. [1])

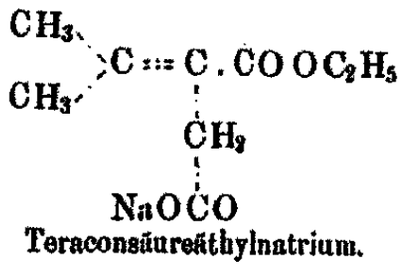
Um die Entstehung der Teraconsäure aus der Terebinsäure zu erklären, muss man annehmen, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Terebinsäureäther zuerst eine Natriumverbindung analog dem Natracetbernsteinsäureäther gebildet werde, dass diese sich jedoch sofort in das Natriumsalz des sauren Teraconsäureäthers umlagere. Die Reaktionen bei der Bildung des Teraconsäureäthers verlaufen nach folgender Gleichung:

$$C_9H_{14}O_4 + Na(NaOC_2H_5) = C_9H_{13}O_4Na + H(HOC_2H_5)$$

und können durch die aufgelösten Formeln veranschaulicht werden;



hypoth. Natriumterebinsäureäther analog dem Natracetbernsteinsäureäther



Teraconsäureäthylnatrium.

Nach obiger Formel der Terebinsäure ist die Diaterebinsäure eine Oxyisopropylbernsteinsäure und ist demnach nicht unmöglich, dass man durch Oxydation der Isopropylbernsteinsäure die Terebinsäure darstellen kann.

Isopropylbernsteinsäure, $C_7H_{12}O_4$, aus Acetessigäther mit Monochloressigäther und Isopropyljodid dargestellt nach den analogen Synthesen Conrad's ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt gut, schmilzt bei 114°; ihr Calciumsalz fällt beim Kochen der Säure mit Ammoniak und Chlorcalcium krystallinisch aus und enthält ein Molekül Krystallwasser, welches erst bei 110° entweicht ($C_7H_{10}O_4Ca + H_2O$).

[1]) Gantter, Dissertation Würzburg 1878.

Die Isopropylbernsteinsäure ist demnach nicht identisch mit der aus Camphersäure beim Schmelzen mit Kali entstehenden Pimelinsäure, wahrscheinlich aber mit der Säure, welche Mielck [1]) aus Terebinsäure beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff erhielt. Zu dem Oxydationsversuch reichte die Menge der erhaltenen Isopropylbernsteinsäure nicht aus.

Ferner untersuchte ich, um weitere Beziehungen zwischen Terebinsäure und Teraconsäure zu finden, die Chlorterebinsäure, deren Entstehung Williams [2]) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Terebinsäure beobachtete. Williams hat nur sehr wenig über die fragliche Säure mitgetheilt. Die Reaktion zwischen Terebinsäure und Phosphorpentachlorid geht schon beim Erwärmen auf dem Wasserbad vor sich; wendet man 3 Moleküle Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül $C_7H_{10}O_4$ an, so erhält man durch Zersetzung der gebildeten Chloride vermittelst Wasser circa 70 pCt. der theoretischen Menge Chlorterebinsäure (Schmelzp. 191°). Diese Chlorterebinsäure giebt ein leicht lösliches in Nadeln krystallisirendes Calciumsalz ($C_7O_4H_8Cl\,ca + 2H_2O$), dessen Krystallwasser nicht ohne Zersetzung des Salzes entweicht. Das Silbersalz, $C_7O_4H_8ClAg$, wird aus dem Ammoniaksalz mit salpetersaurem Silber als krystallinischer Niederschlag erhalten. Die der Diachlorterebinsäure entsprechenden Salze konnte ich nicht darstellen, weil das Chloratom beim Kochen der Säure mit Alkalien leicht austritt. Williams giebt nicht an, wie er das Baryumsalz $C_7H_9ClO_5Ba + H_2O$ darstellte.

In der Mutterlauge der Chlorterebinsäure (Schmelzp. 191°) sind leichter lösliche Säuren enthalten; eine Krystallisation derselben (Schmelzp. 160—170°) enthielt 18.87 pCt. Chlor, während die Monochlorterebinsäure 18.46 pCt. Chlor verlangt; danach scheint eine isomere Chlorterebinsäure entstanden zu sein.

Die bei 191° schmelzende α-Chlorterebinsäure spaltet beim Erhitzen über die Schmelztemperatur Chlorwasserstoff ab und es entsteht eine ungesättigte Säure, für welche ich die Benennung Terebilensäure vorschlage. Diese schmilzt bei 169°, sublimirt unzersetzt, krystallisirt aus Wasser in rhombischen Tafeln oder kurzen Prismen, ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Das in Wasser leicht lösliche Calciumsalz $C_7H_7O_4Ca$ krystallisirt in Nadeln. Das Silbersalz $C_7H_7O_4Ag$ ist sehr beständig und krystallisirt in schönen Prismen.

Um nachzuweisen, dass die Terebilensäure auch die der Diaterebinsäure entsprechenden Salze bildet (durch Kochen mit Kalkmilch erhielt ich nur terebilensaures Calcium), wurde die Säure mit einer bestimmten Menge Aetzkali gekocht und der Ueberschuss des Kalis durch Titriren

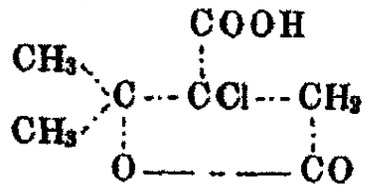
---

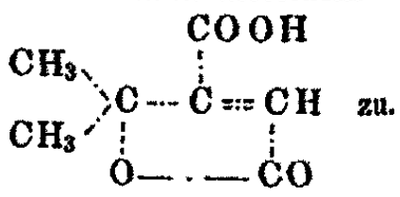
[1]) Mielck, Ann. Chem. 180, 45.
[2]) W. C. Williams, Ber. VI, 1096.

bestimmt. Die gebundene Menge des Kaliums entspricht 2 Atomen auf 1 Molekül Säure. Bei diesem Versuch machte ich die Beobachtung, dass das diaterebilensaure Kalium sich beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung zersetzt unter Bildung von terebilensaurem Kalium und freiem Alkali; Kohlensäure und die Menge des Wassers sind dabei von keinem Einfluss. Ein ähnliches Verhalten zeigt das diaterebinsaure Kalium, jedoch ist dieses beständiger.

Die Terebilensäure entsteht auch glatt beim Erhitzen der α-Chlorterebinsäure mit wenig Wasser auf 140° im geschlossenen Rohr. Kocht man die α-Chlorterebinsäure mit kohlensauren Alkalien, so entsteht eine sehr leicht lösliche Säure, vermuthlich Oxyterebinsäure.

Der Chlorterebinsäure und Terebilensäure kommen nach ihrer Entstehungsweise und ihrem Verhalten die Constitutionsformeln





zu.

Die Addition von Brom und Bromwasserstoff an Terebilensäure findet nur schwierig statt; mit der Untersuchung der dabei entstehenden Körper, welche wahrscheinlich mit aus der Teraconsäure noch darzustellenden Verbindungen identisch sind, der Oxyterebinsäure und der oben in der Anmerkung erwähnten Säuren bin ich gegenwärtig noch beschäftigt.

---

58. Victor Meyer: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Die Thatsache, dass reines Wasser nicht farblos, sondern blau ist, wird meines Wissens in Vorlesungen entweder gar nicht oder in der von Bunsen angegebenen Weise — Betrachten eines Porzellanscherbens durch eine $1^1/_2$ Meter lange mit Wasser gefüllte Röhre — demonstrirt. Dieser Versuch erlaubt zwar, die Farbe des Wassers zu sehen, allein dieselbe erscheint dabei doch immer nur schwach. Eine intensiv grünblaue Farbe erhält man, wenn man die folgende Anordnung wählt: 5 weite, dünnwandige Glasröhren von 40 mm im Lichten und circa $1^1/_2$ m Länge werden mittelst Stücken aus weitem Gummischlauch verbunden, und so in eine Röhre von circa $7^1/_2$ m Länge verwandelt. Die beiden Enden derselben sind durch ebene Glasplatten, die mittelst angekitteter Metallhülsen festgehalten werden, verschlossen. Die Hülsen tragen seitlich kurze Zuleitungsröhren von

Messing, welche zum Füllen dienen. Die Röhre wird genau horizontal aufgestellt, und mit einem schwarzen Tuche umgeben. Blickt man durch die leere Röhre, so erscheint das Gesichtsfeld absolut farblos, da eine etwaige Wirkung der Färbung des Glases durch das schwarze Tuch und die über die Endquerschnitte des Rohrs greifenden, undurchsichtigen Hülsen vollkommen ausgeschlossen ist. Wird die Röhre aber mit destillirtem Wasser gefüllt, so sieht man beim Hindurchblicken ein intensiv grünblaues Feld. Der Versuch muss bei Tage angestellt werden; bei Gaslicht tritt statt der blauen eine lebhafte, rein grüne Farbe auf.

Die Umwandlung des gelben Phosphors in rothen beim Erhitzen in geschlossenem Gefässe über den Siedepunkt lässt sich so, dass ihr allmäliger Verlauf von den Studirenden gesehen werden kann, gut im Diphenylamindampf ausführen. Einige Stückchen reinen, durchsichtigen gelben Phosphors werden in ein kurzes, starkwandiges Glasrohr eingeschmolzen, das in eine hakenförmig gebogene, dickwandige Capillare mündet, und dies wird in einen Dampfmantel, wie er zur Dampfdichtebestimmung nach dem Luftverdrängungsverfahren dient, gehängt. Die Kugel des Dampfmantels enthält Diphenylamin, welches man zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten sieht man den Inhalt des Rohrs sich in eine feurig rothe [nicht rothbraune] Masse von amorphem Phosphor verwandeln.

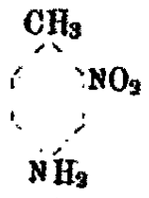
Zürich, Februar 1882.

---

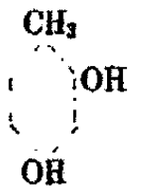
59. Edmund Knecht: Ueber ein neues Isomeres des Orcins.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Die für das Resorcin so ungemein charakteristische, von Baeyer entdeckte Fluoresceïnreaktion zeigt bekanntlich sein Homologes, das Orcin, nicht, obwohl dies die Hydroxylgruppen in derselben Stellung (1, 3) enthält, wie das Resorcin. Um zur Aufklärung dieser merkwürdigen Verschiedenheit etwas beizutragen, ist es von Interesse, noch weitere wahre Homologe des Resorcins zu untersuchen, und ich habe daher zunächst ein Dioxytoluol dargestellt, dessen Constitution sich aus seiner Bildungsweise sicher ergiebt, und das unzweifelhaft ein Homologes des 1, 3 Dioxybenzols ist. Die Versuche wurden schon im vorigen Semester von Hrn Bull im hiesigen Laboratorium begonnen. Als Ausgangsmaterial wählte er das Dinitrotoluol, welches nach Beilstein und Kuhlberg in das Nitrotoluidin



übergeführt wurde. Dieses Nitrotoluidin verwandelte er successive in Nitrocressol, Amidocressol und schliesslich Oxycressol, d. i. ein Isomeres des Orcins, dem die Formel



zukommen muss.

Da nun Hr. Bull durch Eintritt in die Technik gehindert ward, die begonnene Arbeit zu beenden, so habe ich mit seiner freundlichen Bewilligung, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer, die Vollendung derselben übernommen.

Als Ausgangsmaterial diente mir ein fabrikmässig bereitetes Dinitrotoluol, von welchem mir, durch die Güte des Hrn. Dr. O. N. Witt, grosse Mengen zur Verfügung gestellt waren.

Nitrocressol.

Das in üblicher Weise bereitete Nitrotoluidin wurde in so viel verdünnter Schwefelsäure gelöst, dass beim Abkühlen ein dicker Krystallbrei von schwefelsaurem Salz sich bildete. Dieses wurde unter starker Abkühlung (Eis und Kochsalz) mit einer Lösung von genau einem Molekül Natriumnitrit versetzt, wobei wieder eine klare Lösung entstand. Die Lösung des Diazokörpers wurde mit viel verdünnter Schwefelsäure ($1^1/_2$ L Schwefelsäure auf je 10 g Nitrotoluidin) während zwei bis drei Stunden gekocht, vom gebildeten dunklen Harze abfiltrirt, und mit Aether ausgezogen. Die gelb gefärbte ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers ein rothbraunes Oel, das beim Stehen über Schwefelsäure zu centimeterlangen gelben Krystallen erstarrte. Diese wurden zur weiteren Reinigung aus kochendem Petroleumäther umkrystallisirt. Die Ausbeute an Nitrocressol beträgt circa 50 pCt. des angewandten Nitrotoluidins. Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	54.90	55.00 pCt.
H	4.57	4.58 »
N	9.15	9.23 »

Das Nitrocressol schmilzt bei 78°, ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter beim Kochen. In Alkohol, Aether und Benzol ist es leicht löslich, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff.

Der Methyläther des Nitrocressol

wurde aus Nitrocressol mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl bei 140° erhalten. Er bildet ein gelbes Oel, das mit Wasser nicht mischbar und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es siedet bei 266 bis 267° C. (uncorr.). Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel $C_6 H_3 (CH_3) (NO_2) COCH_3$)

	Berechnet	Gefunden
N	8.36	8.60 pCt.

Mit Zinn und Salzsäure reducirt, giebt der Aether eine krystallisirbare, angenehm riechende Base.

Dinitrocressol.

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Kaliumnitrit beim Diazotiren des Nitrotoluidins, erhielt ich, statt des oben beschriebenen, einen Körper der in Wasser viel schwerer löslich ist als das Mononitrocressol, und der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Derselbe ist, wie die Analyse zeigte ein Dinitrocressol $C_6 H_2 (NO_2)_2 OH . CH_3$.

	Berechnet	Gefunden
C	42.42	42.31 pCt.
H	3.02	3.01 »
N	14.14	13.74 »

Der Körper krystallisirt aus Wasser in feinen gelben Nadeln, die ohne eigentliche Schmelzung in der Hitze unter Bildung eines violetten Sublimates zersetzt werden.

Amidocressol.

Zur Darstellung des Amidocressols wurde das Mononitrocressol mit concentrirter Salzsäure zu einem Brei angerührt, und granulirtes Zinn zugefügt. Die Reaktion begann erst beim Erwärmen, sobald sie aber eingetreten war, erwärmte sich die Masse stark von selbst. Die Lösung wurde nun verdünnt, mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit, im Wasserstoffstrome concentrirt, und dann über Schwefelsäure stehen gelassen, wobei sich das salzsaure Amidokresol in kleinen knollen- und kugelförmig gruppirten Krystallen ausschied. Diese wurden getrocknet und durch Sublimation gereinigt. Eine Chlorbestimmung ergab 23.0 statt 22.3 pCt. Chlor. Der um 0.7 pCt. zu hoch gefundene Chlorgehalt dürfte auf eine geringe, bei der Sublimation stattfindende Salmiakbildung zurückzuführen sein.

Das durch Sublimation gereinigte salzsaure Amidocressol bildet schneeweisse, flockige Kryställchen, die im trockenen Zustande an der Luft beständig sind. Dasselbe ist in Wasser und in Alkohol leicht

löslich, und lässt sich aus letzterem krystallisiren. In Aether ist es so gut wie unlöslich.

Bioxytoluol (Cresorcin).

Zur Darstellung wurde das salzsaure Amidocressol in verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter Abkühlung mit einer Lösung von einem Molekül Natriumnitrit versetzt. Die entstandene Diazoverbindung wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand. Die Flüssigkeit wurde vom abgeschiedenen Harze abfiltrirt, und zweimal mit viel Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Abdestilliren des Aethers ein dunkles Oel. Dasselbe wurde im Fractionirkolben destillirt und das zwischen 250 und 280° übergehende Destillat aufgefangen. Dieses erstarrte nach einiger Zeit zu strahlig angeordneten Krystallen, die jedoch viel Mutterlauge eingeschlossen enthielten. Sie wurden erst aus heissem Toluol und dann aus Petroleumäther umkrystallisirt. Die Ausbeute an Bioxytoluol aus Salzsäureamidokresol beträgt ca. 10 pCt. Rohprodukt.

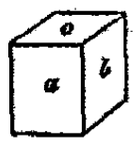
Die erhaltene Substanz zeigt einen Schmelzpunkt von 103° C. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Toluol. In Petroleumäther ist die Substanz nur beim Kochen etwas löslich, dagegen die Verunreinigungen gar nicht. Beim Erkalten scheidet sich fast alles in schneeweissen Kryställchen wieder aus. Dies Lösungsmittel eignet sich vorzüglich zur Reinigung des Körpers. Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	67.74	67.44	68.16 pCt.
H	6.45	6.60	6.81 »

Die neue Substanz, welche ein wahres Homologes des Resorcins ist (da es, wie dies, die Hydroxylgruppen in der Metastellung enthält) gleicht dem Resorcin zum Verwechseln.

Ihr Verhalten gegen Bleizucker, salpetersaures Silber, Bromwasser, und vor allem gegen Phtalsäure sind ganz die des Resorcins. Das daraus beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid entstehende Fluorescein gleicht sowohl in fester Form als auch in seiner alkalischen fluorescirenden Lösung dem entsprechenden Resorcinderivat so vollkommen, dass ich fast geglaubt hätte, in meiner Substanz liege nichts anderes als Resorcin vor, wenn diese Annahme nicht durch die krystallographische Beobachtung, welche Hr. Prof. Groth so gütig war vorzunehmen, ausgeschlossen worden wäre. Nach seiner Mittheilung sind die Krystalle von denen des Resorcins durchaus verschieden, denn letzteres erhält man stets in rhombischen Krystallen,

während die neue Substanz monosymmetrisch ist und die Combination

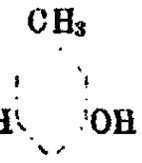


$$(100)\,\infty P\infty = a,\ (010)\,\infty \breve{P}\infty = b$$
$$(001)\,0P = c$$

zeigt.

Mit Eisenchlorid giebt der neue Körper eine grünblaue, nicht beständige Färbung.

Von besonderem Interesse ist wohl, dass der Körper die Fluoresceïnreaktion in so ausgezeichneter Weise zeigt. Denn da das isomere Orcin dieselbe nicht giebt, obwohl es ja die Hydroxylgruppen in derselben Stellung besitzt wie das Resorcin und der neue Körper, so spricht dieses dafür, dass zum Eintreten der Reaktion ein ganz bestimmter Platz im Benzol disponibel sein muss. Nach Tiemann hat das Orcin die Constitution



und da hier der Platz, der zu beiden Hydroxylgruppen in der Metastellung befindlich ist, durch CH_3 besetzt ist, so will es scheinen, dass in den Fluoresceïnen der Phtalsäurerest diesen Platz einnehme. Ich werde nun prüfen, wie weitere isomere Orcine sich gegen Phtalsäure verhalten.

Noch eine weitere Bemerkung möchte ich anfügen:

Von den drei Amidophenolen lässt sich die Metaverbindung leicht mittelst salpetriger Säure in Resorcin überführen, während die analoge Umwandlung bei der Paraverbindung nur schwierig, bei der Orthoverbindung gar nicht gelingt. Nun geht diese Umwandlung bei dem oben beschriebenen Amidocressol, das ja die Amid- und Hydroxylgruppe ebenfalls in der Metastellung enthält, mit der gleichen Leichtigkeit vor sich, wie beim Metaamidophenol. Man darf daher wohl erwarten, dass überall, wo Hydroxyl und Amid in der Metastellung zu einander stehen, die Umwandlung in einen Dioxykörper möglich ist.

Für die neue Substanz möchte ich den Namen Cresorcin in Vorschlag bringen, um ihre Abstammung von einem Cressol sowie ihre ausserordentliche Aehnlichkeit mit dem Resorcin auszudrücken.

Mit dem näheren Studium der in dieser Abhandlung beschriebenen Substanzen bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

60. Heinrich Goldschmidt: Ueber Phosphorpentasulfid.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Unter Anwendung des im letzten Heft der Berichte von Hrn. Prof. V. Meyer und mir beschriebenen Luftthermometers, mit welchem wir den Siedepunkt des Schwefels zu 446° bestimmten, beabsichtige ich die Siedepunkte einiger schwerflüchtiger Verbindungen festzustellen. Ich habe zunächst das Phosphorpentasulfid untersucht. Eine Bestimmung der Siedetemperatur dieser Substanz war von Interesse, da dieselbe häufig als Erhitzungsmittel bei Dampfdichtebestimmungen dient. Ihr Siedepunkt scheint zuerst von Hittorf bestimmt worden zu sein. Dieser nennt die Zahl 530° (Pogg. Ann. 126, 196), theilt aber über die Art, wie er dieselbe gefunden, nichts mit. Spätere Publikationen von Graebe, Knecht und L. Andrews schienen dieselbe übrigens zu bestätigen. Da Prof. V. Meyer nach einer Privatmittheilung früher öfters Beobachtungen gemacht hatte, welche auf einen niedrigeren Werth deuteten, so unternahm ich eine neue Bestimmung.

Die in der üblichen Weise dargestellte Verbindung ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für P_2S_5	Gefunden
P	27.93	28.17 pCt.
S	72.07	71.55 »
	100.00	99.72 pCt.

Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen Luftthermometern ausgeführt, deren Inhalte aus den folgenden Daten berechnet wurden:

Thermometer No. 1.

Die aus dem in einem Bade von 14° C. befindlichen Thermometer verdrängte Luft hatte über Wasser bei 16° und 730.5 mm abgelesen ein Volumen von 83.4 ccm. Die Compensation für die aus dem Erhitzungstiegel herausragenden Capillaren betrug 0.5 ccm (Mittel aus 4 Bestimmungen). Aus diesen Daten berechnet sich die Capacität V des im Tiegel befindlichen Theils des Apparates zu 80.81 ccm.

Thermometer No. 2.

Die aus dem in einem Bade von 16° C. befindlichen Thermometer verdrängte Luft hatte, über Wasser bei 16° und 733.7 mm abgelesen, ein Volumen von 94.6 ccm. Die Compensation betrug 0.7 ccm (Mittel aus 4 Bestimmungen). Daraus berechnet sich V zu 92.17 ccm.

Die Siedepunktsbestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt: In den Erhitzungstiegel kamen 100 — 120 g Schwefelphosphor. Das eine Ende des Luftthermometers war mit einem unter Wasser tauchenden, engen Gasentbindungsrohr verbunden, während das andere verschlossen war. Die Erhitzung wurde so lange fortgesetzt, als noch Luft aus dem Apparate austrat. Dann erst wurde der Ver-

schluss entfernt und die Luft durch Verdrängung mit Salzsäure gemessen. Um mich davon zu überzeugen, dass der angewendete Schwefelphosphor eine einheitliche Substanz war, wurden stets mit der gleichen Charge Schwefelphosphor zwei Bestimmungen hinter einander gemacht. Hätte ein Gemenge mehrerer Substanzen vorgelegen, so hätte, da ein Theil der leichter flüchtigen während des ersten Versuches verdampft wäre, beim zweiten der Siedepunkt höher ausfallen müssen.

Die aus dem Apparat No. 1 bei der Temperatur des siedenden Phosphorpentasulfides verdrängte Luft nahm, über Wasser bei 17.5° C. und 734 mm abgelesen, sowohl beim ersten, wie beim zweiten Versuch 31 ccm ein. Der Compensator ergab 0.3 ccm. Daraus berechnet sich v, das Volumen der aus dem im Phosphorpentasulfiddampf befindlichen Theil des Thermometers verdrängten Luft bei 0° und dem Barometerstand des Versuches, zu 28,27 ccm.

Zu weiteren Versuchen wurde Apparat No. 2 und eine neu dargestellte Partie Schwefelphosphor verwendet. Die aus dem Apparat verdrängte Luft nahm, über Wasser abgelesen, bei 12° C. und 728.5 mm bei beiden Versuchen ein Volumen von 34.8 ccm ein. Der Compensator ergab 0.5 ccm. Daraus berechnet sich v zu 32.37 ccm.

Dass sowohl bei Thermometer und Präparat 1, als auch bei Thermometer und Präparat 2 für jede der beiden Fraktionen dasselbe Luftvolum gefunden wurde, beweist die Einheitlichkeit der Substanz. Der Siedepunkt wurde nach der in der letzten Abhandlung entwickelten Formel $t = \frac{V - v}{0.00366\,v - 0.00003\,V}$ berechnet.

Siedepunkt von Phosphorpentasulfid.

Mit Pentasulfidpräparat No. 1.	Mit Pentasulfidpräparat No. 2.
Barometerstand 734.	Barometerstand 728.5.
1. Fraktion 519°	1. Fraktion 517°
2. Fraktion 519°	2. Fraktion 517°

Ich fand also den Siedepunkt des Phosphorpentasulides für den Barometerstand 728.5—734 mm im Mittel bei 518° C., demnach etwas niedriger als die früheren Beobachter. Der Grund hierfür könnte möglicherweise darin liegen, dass früher ein mit einem höher siedenden Phosphorsulfid vermengtes Präparat benutzt wurde, was bei meinen Versuchen, wie ich glaube, ausgeschlossen ist. Ich hoffe, in kürzester Zeit über die Siedetemperaturen anderer Körper berichten zu können.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

61. R. Nietzki: Ueber Naphtylschwefelsäure.

(Eingegangen am 8. Februar.)

In letzter Zeit ist wiederholt beobachtet worden, dass die Naphtole sich in Betreff der leichten Ersetzbarkeit ihrer Hydroxylgruppen den Alkoholen der Fettreihe ähnlicher verhalten, als den Phenolen. Ich erinnere an die von Caro, sowie von Merz und Weith ausgeführte Umwandlung des β-Naphtols in β-Naphtylamin, sowie an die von Grä be beobachtete leichte Aetherification des ersteren. Kaum geringeres Interesse dürfte die Thatsache beanspruchen, dass die Naphtole durch mässige Einwirkung von Schwefelsäure sich in eine der Aethylschwefelsäure, sowie der Phenylschwefelsäure von Baumann analoge Aetherschwefelsäure überführen lassen.

Rührt man in einer Reibschale einen Theil gepulvertes und getrocknetes β-Naphtol mit $1^1/_2$ bis 2 Theilen gewöhnlicher englischer Schwefelsäure an, so löst sich das erstere zu einem dicken, braunen Syrup auf, ohne dass eine merkliche Temperaturerhöhung stattfindet. Nach einiger Zeit fängt das Gemisch sich jedoch an zu erwärmen und gesteht in Kurzem zu einem ziemlich festen Krystallbrei. Arbeitet man mit grösseren Mengen, so ist es rathsam, die Temperatur durch Abkühlen zu mässigen.

Die entstandene Masse löst sich unter Zurücklassung geringer Mengen von Naphtol sehr leicht im Wasser. Neutralisirt man diese Lösung mit Soda und versetzt sie darauf mit einer grösseren Menge Kochsalz, so scheiden sich plötzlich feine, farblose Krystallblättchen aus, welche bei genügender Concentration die Flüssigkeit zu einem Brei gestehen machen.

Der entstehende Körper löst sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in siedendem Alkohol.

Aus seiner wässrigen Lösung schieden Säuren kein Naphtol ab, ebenso wenig liess sich in der, durch nochmaliges Auflösen und Fällen mit Salz gereinigten Substanz Schwefelsäure nachweisen. Säuert man die Lösung jedoch stark mit Salzsäure oder Schwefelsäure an und erhitzt sie auf dem Wasserbade, so macht sich nach kurzer Zeit eine starke Abscheidung von Naphtol bemerklich, und nach dem Erkalten krystallisirt dieser Körper in farblosen Blättchen heraus. War der Versuch mit Salzsäure angestellt, so liess sich in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Chlorbaryum reichlich Schwefelsäure nachweisen.

Dieses Verhalten charakterisirt den Körper schon genügend als eine den Aetherschwefelsäuren analoge Verbindung. Aus heissem Alkohol liess sich das Salz umkrystallisiren, doch gelang es nicht, dasselbe frei von Kochsalz und Natriumkarbonat zu erhalten, vielmehr schien eine kleine Beimengung von letzterem für die Beständigkeit der Verbindung nothwendig zu sein. Da in Folge dieses Verhaltens

die Analyse nur annähernde Zahlen gab, versuchte ich die oben erwähnte Spaltung quantitativ zu verfolgen. Etwa 1 Gramm des bei 100° getrockneten Salzes wurde, genau abgewogen, mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 130—140° C. erhitzt. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit zu einem Brei von Naphtolkrystallen erstarrt, und auf dem Boden befanden sich zusammengeschmolzene Klumpen dieser Substanz. Das Naphtol wurde mit Aether ausgeschüttelt, nach Verdunsten desselben über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. In der ausgeschüttelten Flüssigkeit wurde die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

In Folge des Gehaltes an mineralischen Salzen fielen die erhaltenen Zahlen etwas zu niedrig aus, liessen jedoch die Zusammensetzung des Körpers unzweideutig erkennen.

Es wurden erhalten 57.53 pCt. Naphtol und 12.58 C., während die Formel $C_{10}H_7-CO_4H$ 58.53 Naphtol und 13.00 C. verlangt.

Das naphtylschwefelsaure Natron ist in schwach alkalischer Lösung sehr beständig, wird jedoch um so zersetzlicher, je reiner es ist.

Trocken erhitzt zersetzt es sich unter Verflüchtigung von Naphtol und Entwickelung von schwefliger Säure. Erhitzt man ein Gemenge des Salzes mit äthylschwefelsaurem Natron, so sublimirt das durch seinen Blumengeruch charakteristische Aethyl-β-naphtol. Erhitzt man das Salz mit überschüssigem β-Naphtol einige Stunden auf 180—200° C., so entsteht in fast theoretischer Menge der von Gräbe beschriebene Dinaphtyläther. Derselbe bleibt beim Ausziehen der Masse mit verdünnter Natronlauge zurück und zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt (105°), sowie alle sonstigen Eigenschaften des nach dem Gräbe'schen Verfahren dargestellten Körpers.

Vielleicht lassen sich durch Einwirkung des β-naphtylschwefelsauren Natrons auf α-Naphtol und andere Phenole gemischte Aether darstellen. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, das Baryum- oder Calciumsalz der Naphtylschwefelsäure in erheblicher Menge zu erhalten, da diese sich stets zersetzen, wenn man sie von der überschüssigen Base zu befreien sucht.

Die dem α-Naphtol entsprechende Aetherschwefelsäure existirt ebenfalls, doch hat mir die Abscheidung ihrer Salze bis jetzt nicht gelingen wollen.

Merkwürdig ist, dass diese Säuren sich als solche nicht mit Diazoverbindungen combiniren lassen. Fügt man z. B. salzsaures Diazobenzol zu der alkalischen Lösung eines solchen Salzes, so entsteht eine nur sehr unbedeutende Farbstoffbildung, jedenfalls von einer Spur gebildeten Naphtols herrührend. Gleichzeitig tritt starke Stickstoffentwickelung auf und der Diazokörper wird grössten Theils zersetzt.

Biebrich, Februar 1882.

62. Jean Krutwig: Nachweis von Spuren Silber im Bleiglanz auf nassem Wege.

[Laboratorium der Bergschule Lüttich.]

(Eingegangen am 13. Februar; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Methode beruht auf folgender Reaktion:

Natronlauge giebt bekanntlich in Bleisalzen einen im Ueberschuss von Natronlauge löslichen Niederschlag von $Pb(OH)_2$; in Silbersalzen entsteht durch Natronlauge ein brauner Niederschlag von Ag_2O. Fügt man aber das Natronhydrat zu einer Mischung von Blei- und Silbersalz, so entsteht ein prachtvoll gelber Niederschlag. Dieser Niederschlag enthält Blei und Silber, wahrscheinlich ein bleisaures oder bleisauriges Silbersalz, ist in Wasser und Natronlauge unlöslich, in Ammoniak im Gegentheil, wie meistens alle Silbersalze, sehr leicht löslich. Die Reaktion ist sehr empfindlich, denn sie vermag ein Milligramm Silber in einer verdünnten salpetersauren Silberlösung nachzuweisen. Es genügt einige Tropfen einer alkalischen Bleilösung hinzuzufügen, um den charakteristischen Niederschlag zu erhalten. Umgekehrt kann man Spuren Blei in alkalischer Lösung durch Silbernitrat auffinden.

Um das Silber im Bleiglanz zu ermitteln, schlage ich folgenden Weg vor:

20 bis 25 g Bleierz werden mit einem Gemisch von Weinstein, Soda und Borax in einem eisernen Tiegel aufgeschlossen. Man bekommt auf diesem Wege ein ziemlich reines Blei, welches, nebst Eisen und Schwefel, alles Silber des Bleierz enthält. Man behandelt das Blei mit chlorfreier, concentrirter Salpetersäure, verdünnt nach beendigter Reaktion mit Wasser und filtrirt von dem etwa entstandenen schwefelsauren Blei ab. Die Lösung wird alsdann mit einem Ueberschuss von Natronlauge versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Es setzt sich ein braungelber Niederschlag zu Boden. Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab, filtrirt den Niederschlag und wäscht denselben mit heissem Wasser aus bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion.

Der Niederschlag besteht aus Bleihydroxyd, Eisenoxydhydrat und dem sogenannten bleisauren Silber. Man behandelt ihn auf dem Filter mit mässig concentrirtem Ammoniak, welches das bleisaure Silber vollkommen auflöst. Die Lösung wird zur Verjagung des Ammoniaks auf dem Wasserbade abgedampft. Der aus zwei Zonen Ag_2O und $Pb(OH)_2$ bestehende Rückstand wird in Salpetersäure aufgelöst. Man kann nun zwei Wege einschlagen, um das Silber zu erkennen. Entweder versetzt man die erhaltene Salpetersäure-Lösung mit Natronhydrat, welches den charakteristischen gelben Niederschlag hervor-

bringt, oder fällt das Blei mittelst Schwefelsäure, filtrirt und weisst in der Lösung das Silber durch Salzsäure nach.

Dieses Verfahren ist sehr leicht auszuführen und giebt befriedigende Resultate. Es ist mir jedesmal gelungen, in einem Bleiglanz von Bleyberg Spuren von Silber nachzuweisen: z. B. in Erzen, wovon 25 g Erz 18 g silberhaltiges Blei und durch Cupellation 0.002 g Silber (also : 0.02 pCt.) ergaben.

Nähere Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung des gelben Niederschlags, sowie über die quantitative Bestimmung des Silbers in Bleierzen werden augenblicklich ausgeführt.

63. Werner Kelbe und Constantin Warth: Ueber die im Harzöl vorkommende Capronsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns mitgetheilt, dass sich aus den niedriger siedenden Theilen des Harzöls, der Harzessenz, mittelst Natronlauge eine Anzahl von Säuren der Reihe $C_nH_{2n-1}COOH$ auswaschen lässt.

Nachgewiesen wurde damals Isobuttersäure und eine Capronsäure. Ferner wurde zugleich die Vermuthung ausgesprochen, dass in dem Säuregemisch noch Oenanthylsäure und eine Anzahl anderer Säuren dieser Reihe vorhanden seien.

Um die Identität der erwähnten Capronsäure mit einer der bekannten festzustellen, haben wir uns bemüht, eine grössere Menge derselben zu gewinnen. Zu diesem Zweck haben wir das Säuregemisch in absolutem Alkohol gelöst, und durch Einleiten von Chlorwasserstoff die Aethylester dieser Säuren dargestellt. Das durch Verdünnen dieser Lösung mit Wasser erhaltene Estergemisch wurde, nachdem es durch Waschen mit verdünnter Natronlauge von gleichzeitig vorhandenen Phenolen befreit war, fraktionirt.

Das Estergemisch begann schon beim Siedepunkt des Ameisensäureäthylesters zu sieden, während die höchst siedenden Theile einen Siedepunkt von 250° und darüber zeigten. Diese höchst siedenden Theile sind unzersetzt nur im Vacuum flüchtig.

Zur Darstellung der Capronsäure diente uns der Theil, welcher verhältnissmässig constant von 150 — 155° siedete.

Aus der durch Verseifen dieses Esters mit Kalihydrat erhaltenen Lösung von Kaliumcapronat wurde, nachdem sie mit Salzsäure abgeschieden war, die Capronsäure mit Wasserdampf abdestillirt.

Das Destillat, auf dem die Säure in Gestalt eines farblosen, stark lichtbrechenden Oels schwamm, wurde mit reinem Calciumcarbonat neutralisirt, um durch Umkrystallisiren des Calciumsalzes die Säure rein darstellen zu können.

Die aus dem mehrfach umkrystallisirten Calciumsalz mittelst Salzsäure abgeschiedene Capronsäure siedet bei 193 — 194°. Sie stellt eine farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit dar, die sich mit Wasser nicht mischt, jedoch sich in geringer Menge darin löst (0.5693 pCt. bei 17°).

0.415 g lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0.9436 g Kohlensäure und 0.3895 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	62.0169	62.0108 pCt.
H	10.0345	10.4289 »

Der Capronsäureäthylester, erhalten durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung des Calciumcapronates und Verdünnen mit Wasser, ist eine farblose, bewegliche, angenehm nach Erdbeeren riechende Flüssigkeit, die constant bei 153 — 154° siedet.

Das Calciumcapronat krystallisirt aus der bei gewöhnlicher Temperatur verdunstenden Lösung in langen, strahlenförmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln mit $2^1/_2$ Molekülen Wasser.

0.7216 g lufttrockenes Salz verloren 0.1015 g Wasser und 0.8265 g desselben Salzes hinterliessen geglüht 0.1473 g Calciumoxyd.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 2^1/_2H_2O$	Gefunden
H_2O	14.285	14.0607 pCt.
Ca	12.698	12.0729 »

Wenn die gesättigte Lösung dieses Salzes über 50° hinaus erhitzt wird, so scheidet es sich in Form einer zähen, klebrigen Haut aus. Wird jedoch die Lösung constant auf 50° oder besser einige Grade darunter erhalten, so scheiden sich kleine, warzenförmig angeordnete Nadeln ab, welche nur ein Molekül Krystallwasser enthalten.

1.5785 g lieferten 0.3072 g Calciumoxyd.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + H_2O$	Gefunden
Ca	13.986	13.809 pCt.

In Alkohol löst sich das Calciumcapronat leicht auf, und krystallisirt nach einigen Tagen aus der zur Syrupsconsistenz eingedampften Lösung wasserfrei in festen, warzenförmigen Krystallmassen.

0.566 g lieferten 0.1170 g Calciumoxyd.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$	Gefunden
Ca	14 814	14.767 pCt.

Wird die kalt gesättigte, wässrige Lösung des Calciumcapronates zum Sieden gebracht, so scheidet sich ein grosser Theil des Salzes als ein dicker, fadenziehender Syrup ab, der beim Erkalten fest und allmählich krystallinisch wird. Dieses Verhalten des Calciumsalzes ist für die Capronsäure des Harzöls sehr charakteristisch.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben Folgendes:

Von Calciumcapronat lösen sich in 100 Theilen Wasser

I. bei gewöhnlicher Temperatur (17°): 11.8102 Theile
II. bei 50° . . . . . 7.5000 »
III. bei 100° . . . . . 7.5642 »

Das Kaliumcapronat, erhalten durch Ausfällen der Lösung des Calciumsalzes mit Kaliumbicarbonat konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Wir erhielten es beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung schliesslich als durchsichtige, gummiartige Masse. Ebenso verhielt sich das auf dieselbe Art dargestellte Natriumsalz.

Silbercapronat entsteht beim Versetzen der Lösung des Calciumcapronates mit Silbernitrat als voluminöser, weisser Niederschlag, der sich beim Kochen löst und sich beim Erkalten in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln wieder abscheidet.

0.23 g hinterliessen beim Glühen 0.1099 g Silber.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_2Ag$	Gefunden
Ag	48.43	48.448 pCt.

Zinkcapronat, erhalten durch Neutralisiren von in Wasser vertheilter Capronsäure mit frisch gefälltem Zinkcarbonat, ist in der Wärme schwerer löslich, als in der Kälte. Aus der bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure verdunstenden Lösung schieden sich keine Krystalle ab, beim Eindampfen durch Sieden bildete sich eine klebrige Haut. Dagegen schieden sich aus einer bei 30° verdampfenden Lösung zu Warzen vereinigte Nadeln ab, die beim Erhitzen im Trockenkasten ohne Zersetzung schmolzen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle war constant 72°. Bei höherer Temperatur zersetzten sie sich.

0.3460 g lieferten 0.0948 g Zinkoxyd.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Zn$	Gefunden
Zn	22.034	21.986 pCt.

Kupfercapronat, erhalten als dunkelgrüner Niederschlag beim Versetzen einer Calciumcapronatlösung mit Kupferchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Das trockne Salz verbrennt, im Tiegel erhitzt, explosionsartig.

0.1140 g lieferten 0.0315 g Kupferoxyd.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Cu$	Gefunden
Cu	21.976	22.097 pCt.

Durch Ausfällen der Calciumcapronatlösung mit Kupferchloridlösung in der Siedehitze wird ein

Basisches Kupfercapronat als schöner, hellgrüner Niederschlag erhalten.

0.4925 g lieferten 0.2595 g Kupferoxyd.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Cu + 2CuO$	Gefunden
Cu	42.099	42.091 pCt.

Beide Salze krystallisiren nicht.

Cadmiumcapronat wurde dargestellt durch Digeriren von Capronsäure mit in Wasser vertheiltem Cadmiumcarbonat. Beim Eindampfen sowohl, als auch beim freiwilligen Verdunsten hinterliess die abfiltrirte Lösung eine amorphe, klebrige Masse, in der aber nach mehrwöchentlichem Stehen kleine, gut ausgebildete, stark glänzende Krystalle entstanden, die ohne Zersetzung schmelzen. Eine Messung derselben war wegen der hartnäckig anhaftenden klebrigen Mutterlauge nicht ausführbar.

0.5296 g lieferten 0.148 g Cadmiumoxyd.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Cd$	Gefunden
Cd	24.242	24.487 pCt.

Capronsäureamid, erhalten durch Erhitzen des Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak, löst sich leicht in kaltem, noch leichter in heissem Wasser, und krystallisirt daraus in farb- und geruchlosen, sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 95° schmelzen.

0.1615 g lieferten 0.0196 g Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_{11}O.NH_2$	Gefunden
N	12.174	12.136 pCt.

Die Quecksilberverbindung des Capronamids, erhalten durch Digeriren der Lösung mit in Wasser aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd, krystallisirt nicht gut in Form sternförmig gruppirter Nadeln, die bei etwa 158° schmelzen.

0.1802 g lieferten 0.0975 g Schwefelquecksilber.

	Berechnet für $(C_6H_{11}ONH)_2Hg$	Gefunden
Hg	46.729	46.699 pCt.

Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung scheint die Capronsäure vollständig verbrannt zu werden, wenigstens erhielten wir sowohl ohne, als auch mit Anwendung eines grossen Ueberschusses von Kalihydrat, abgesehen von grossen Mengen von Kohlensäure, keine fassbaren Produkte.

Aus den angeführten Eigenschaften der Capronsäure des Harzöls geht hervor, dass dieselbe mit der Methylpropylessigsäure,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>\!CH\text{---}COOH,$$

identisch ist.

Karlsruhe, Februar 1882.

---

64. Ad. Claus und H. Oehler: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Naphtolsulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Unsere Versuche wurden planmässig mit verschiedenen Mengenverhältnissen und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, ganz in der Weise, wie es früher für die Reaktion von Phosphorpentachlorid auf die Sulfosäure des β-Naphtols (diese Berichte XIV, 1477) beschrieben ist. Dabei zeigte sich dann, dass die Umsetzungsfähigkeit der α-Naphtolsulfonsäure[1]) in einer Richtung von der der β-Naphtolsulfosäure sehr wesentlich abweicht: dass nämlich — was übrigens nach schon längst bekannten Thatsachen kaum überraschen kann — die Bildung weder von ätherartigen Bindungen zwischen den α-Naphtolhydroxyl- und Sulfongruppen, noch von Phosphorsäureäthern[2]) stattfindet.

---

[1]) Zur Darstellung der α-Naphtolsulfonsäure empfiehlt es sich, 1 Theil α-Naphtol mit 2 Theilen englischer Schwefelsäure 2 Stunden lang auf dem Wasserbade zu erwärmen; wie wir durch besondere Versuche festgestellt haben, entsteht zwar beim Sulfoniren immer nur eine α-Naphtol-Monosulfonsäure — wendet man aber rauchende Schwefelsäure an oder erhitzt längere Zeit resp. auf höhere Temperatur, dann bildet sich (eine oder mehrere?) Disulfonsäure. — Beim Absättigen der α-Naphtolmonosulfonsäure mit Aetzbaryt entsteht gern ein basisches Salz, das beim Behandeln seiner kochenden Lösung mit Kohlensäure in das neutrale Salz übergeht. — Aus α-Naphtoldisulfonsäure, mit deren Untersuchung Hr. Schulze beschäftigt ist, entsteht dagegen ein basisches Salz: $Ba_{1\frac{1}{2}}.C_{10}H_5O.(SO_3)_2$, das durch Kohlensäure nicht zersetzt wird.

[2]) Dieses muss der durch Schäffer (Ann. Chem. Pharm. 152, 298) gefundenen Thatsache gegenüber, dass α-Naphtol durch Phosphorpentachlorid so leicht in den Phosphorsäureäther übergeführt wird — einigermaassen auffallen. Hr. Oehler hat daher das Verhalten von α-Naphtol gegen Phosphorpentachlorid studirt und dabei gefunden: dass nur bei Temperaturen unter

Bei etwa 60° C. tritt die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die entwässerten Salze der α-Naphtolsulfonsäure ein, und wenn die Temperatur nicht über 100° C. gesteigert wird, so erfolgt ohne wesentliche Nebenreaktion, ohne Entstehung bemerkenswerther Mengen verharzter Produkte, glatt die Bildung von α-Naphtolsulfonchlorid. Schüttelt man nach beendeter Reaktion das, eine mehr oder weniger weiche und plastische Masse darstellende Produkt mit Wasser und Aether aus, so löst es sich vollständig auf, und die getrennte und entwässerte, ätherische Lösung hinterlässt beim Eindunsten einen, je nach Umständen heller oder dunkler gelb gefärbten Syrup, der auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden kann und beim Sublimiren fast vollkommen verkohlt, während geringe Mengen von Naphtalin sublimiren. Diese Substanz ist das α-Naphtolsulfonchlorid, das beim anhaltenden Kochen mit Wasser in die Sulfonsäure und Salzsäure zerlegt wird. — Eine andere ausser diesen Säuren, — wie bei den entsprechenden Versuchen mit den β-Naphtolderivaten, — konnte unter keinen Umständen erhalten werden. Leitet man in die ätherische Lösung des Sulfonchlorids trocknes Ammoniakgas, so fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, offenbar ein Gemenge von α-Naphtolsulfamid und Chlorammonium, aus welchem das erstere zu isoliren bis jetzt nicht gelungen ist, da beide Körper allen versuchten Lösungsmitteln gegenüber gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigen.

Werden die Gemenge von α-naphtolsulfonsaurem Salz und Phosphorpentachlorid (die Versuche wurden mit den verschiedensten Mengenverhältnissen ausgeführt) auf höhere Temperatur erhitzt, so entstehen, je höher die Temperatur gesteigert wird, um so grössere Mengen einer thonigen, pechartigen Schmiere, die schliesslich, wenn die Temperatur 170—180° C. erreicht, so ziemlich als einziges Produkt auftritt. Neben dieser, einer jeden Untersuchung sich unzugänglich erweisenden Substanz, lassen sich aus den Produkten der zwischen 100—150° C. verlaufenden Reaktion namentlich zwei neue Verbindungen isoliren, von denen die eine ein Chlornaphtol, die andere ein Dichlornaphtalin ist.

100° C. die Bildung des α-Naphtolphosphorsäureäthers vor sich geht; dass bei 150° C. und bei Anwendung eines Ueberschusses von Phosphorpentachlorid — ganz entsprechend dem von Rimarenko (diese Berichte IX, 663) festgestellten Verhalten des β-Naphtols — nur α-Chlornaphtalin gebildet wird; dass man aber endlich den einmal gebildeten α-Naphtolphosphorsäureäther auch durch Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid über 150° C. nicht in Chlornaphtalin überführen kann.

Das Chlornaphtol: $C_{10}\begin{matrix}H_6\\Cl\\\alpha(OH)\end{matrix}$, wird am reichlichsten erhalten, wenn man 1 Molekül entwässertes, a-naphtolsulfonsaures Salz mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid 2—3 Stunden lang auf 120° C. erhitzt; die Reaktionsmasse wird dann mit Wasser und Aether aufgenommen, die getrennte, ätherische Lösung eingedunstet und der hierbei gebliebene, braune, harzige Rückstand unter Zusatz einer grösseren Menge gereinigter Thierkohle mit Wasserdämpfen destillirt. Das Chlornaphtol sammelt sich dabei als zuerst übergehende Verbindung in der Vorlage in Gestalt von rothen Oeltröpfchen an; wenn sich nach einiger Zeit aus dem condensirten Wasser weisse Flocken (Dichlornaphtalin) auszuscheiden beginnen, unterbricht man die Destillation. Das so erhaltene rohe Chlornaphtol wird gereinigt durch Auflösen in verdünnter Kalilauge, Fällen der filtrirten Lösung mit einer Säure und nochmaliges Destilliren mit Wasserdämpfen unter Zusatz von etwas Thierkohle. Das Chlornaphtol ist in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in kleinen, hellziegelrothen, verfilzten Nädelchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 57° C. (uncorr.).

Die Chlorbestimmungen ergaben:

$$Cl = 19.96 — 20.14 — 19.84 \text{ pCt.};$$

die Formel $C_{10}H_7ClO$ verlangt:

$$Cl = 19.84 \text{ pCt.}$$

Durch Kochen mit Chromsäure oder mit übermangansaurem Kali wird unser Chlornaphtol leicht und glatt in Phtalsäure (das sublimirte Anhydrit zeigte den Schmelzpunkt 128° C.) verwandelt, und dieselbe Oxydation erfolgt, wenn die Verbindung einige Zeit mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure gekocht wird. — Uebergiesst man dagegen das Chlornaphtol mit wenig concentrirter Salpetersäure, erwärmt dann nur einen Augenblick, bis eben Lösung erfolgt ist, und giesst nun die Lösung sofort in kaltes Wasser, dann scheiden sich gelbe Krystalle des gewöhnlichen Naphtochinons aus. (Schmelzp. bestimmt zu 125° C.)

Das Dichlornaphtalin bildet sich, wie oben erwähnt, schon neben dem Chlornaphtol beim Erhitzen der α-naphtolsulfonsauren Salze mit Phosphorpentachlorid auf 120° C. Es geht bei der Destillation mit Wasserdämpfen später als das Chlornaphtol über, und kann ausserdem von dem letzteren durch Behandeln mit wässrigen Alkalien getrennt werden, in denen es unlöslich ist. — Eine grössere Ausbeute an diesem Dichlorid erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Molekül α-naphtolsulfonsaurem Salz mit 3 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 150° C. (2—3 Stunden lang).

Die Gewinnung der reinen Verbindung aus dem Reaktionsprodukt geschieht durch Ausziehen desselben mit Aether und Destillation des aus der ätherischen Lösung erhaltenen Rückstandes mit Wasserdämpfen. Aus Aether, wie aus Alkohol (am besten aus einem Gemisch beider) krystallisirt dieses Dichlornaphtalin in langen, feinen, weissen Nadeln, die constant bei 94° C. (uncorr.) schmelzen. — Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II	
C_{10}	60.92	60.18	—	pCt.
H_6	3.04	3.27	—	»
Cl_2	33.04	36.55	36.26	»

Beim Behandeln mit den verschiedenen Oxydationsmitteln liefert das Dichlornaphtalin — ganz analog dem Chlornaphtol — je nachdem Phtalsäure und Naphtochinon vom Schmelzp. 125° C.

Danach kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass in beiden Körpern die Stellung der beiden Chloratome resp. des Chloratomes und der Hydroxylgruppe in demselben Benzolring (der gewöhnlichen Strukturformel für $C_{10}H_8$) als α_1 und α_2 nachgewiesen, und dass also auch für die α-Naphtolsulfonsäure die gleiche Bezeichnung für Hxdroxyl- und den Sulfonrest als giltig anzusehen ist. — Mit dem bekannten Dichlornaphtalin, welchem man allgemein die Stellung $\alpha_1-\alpha_2$ für die Chloratome zuschreibt (v. Beilstein, Handb. II, 1201) stimmt nun unser Präparat durchaus nicht überein; denn einmal wird der Schmelzpunkt jener Verbindung zu 67—68° C. angegeben und dann erhielt Atterberg durch Kochen derselben mit Salpetersäure nicht Phtalsäure, sondern eine Dichlorphtalsäure (Bull. soc. chim. 27, pag. 409). — Ich habe soeben Versuche veranlasst, die über diese auffallenden Widersprüche Aufklärung zu bringen geeignet sein dürften.

Freiburg, 12. Februar 1882.

---

65. Ad. Claus: Synthese der Homologen des Anilins aus Bromanilinen, Bromtoluidinen u. s. w. durch Einwirkung von Natrium und Alkylbromiden in ätherischer Lösung.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Durch die Arbeiten von Anschütz und Schultz (diese Berichte IX, 1398 und X, 1802), sowie von Jackson (diese Berichte X, 960) ist bekannt, dass durch Einwirkung von Natrium in ätherischer Lösung aus den Bromanilinen nicht die entsprechenden Benzidine gebildet werden, sondern dass durch eine in ihrem Verlauf bis

jetzt noch unaufgeklärte Reaktion Azobenzol entsteht. Ich sage »noch unaufgeklärte Reaktion«, weil mir die von Anschütz und Schultz für die Azobenzolbildung gegebene Erklärung (l. c. 1803), nach welcher eine Oxydation der primär entstandenen Verbindung $C_6H_5.NHNa$ durch den Sauerstoff der Luft stattfinden soll, nicht zutreffend erscheint. Man erhält nämlich nach meinen Erfahrungen Azobenzol auch dann, wenn man den zu einer solchen Oxydation jedenfalls nöthigen, wiederholt erneuerten Zutritt der Luft bei dem Versuch ausschliesst. Dagegen lässt sich nach meiner Ansicht der Vorgang bei der Einwirkung von Natrium auf Bromanilin so interpretiren, dass das Natrium — wie *a priori* zu erwarten — zunächst das Brom zu Bromnatrium bindet, dass aber nun nicht je zwei der dadurch entstandenen Reste $C_6H_4.NH_2$ sich zu einem Benzidinmolekül vereinigen, sondern dass nun die Wasserstoffatome einzelner Amidgruppen in die Reaktion eintreten, so zwar, dass von 4 solchen Resten zwei Amidgruppen ihre Wasserstoffatome an die Stelle der 4 Bromatome treten lassen und so 1 Molekül Azobenzol und 2 Moleküle Anilin bilden nach der Gleichung:

$$4\,(C_6H_4\cdots NH_2)' = C_6H_5.N=N.C_6H_5 + 2(C_6H_5.NH_2).$$

Dass in der That Anilin bei der Reaktion gebildet wird, unterliegt keinem Zweifel, und Hr. Roques ist soeben damit beschäftigt, die quantitativen Verhältnisse dieser Umsetzung, so weit das möglich ist, zu verfolgen.

Wenn die im Vorstehenden gegebene Interpretation richtig ist, dann ist zu erwarten, dass — wenn man gleichzeitig mit der Einwirkung des Natriums auf Bromanilin aus einer Alkylhalogenverbindung Alkylreste freimacht, so dass diese mit den einwerthigen Resten $C_6H_4.NH_2$ *in statu nascendi* zusammenkommen — dann unter Umständen die Theilnahme der Amidwasserstoffatome an der Reaktion, und somit die Azobenzolbildung wenigstens theilweise vermieden, und die Bildung von Homologen des Anilins bewirkt werden kann. — In der That ist es gelungen, diese Voraussetzung vorläufig durch einige Versuche zu bestätigen.

Xylidin aus Bromtoluidin.

Zu diesem Versuch, den ich in Gemeinschaft mit Hrn. A. Sternberg ausgeführt habe, wurde das Bromparatoluidin angewendet, welches aus dem Bromirungsprodukt des Acetparatoluidins durch Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge erhalten wird. Die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch dieser Verbindung mit einem Ueberschuss von Jodmethyl in absolut ätherischer Lösung verläuft im Ganzen

glatt und ohne Bildung grösserer Mengen verharzter Substanz. Nach beendigter Reaktion wird die ätherische Lösung getrennt, der Aether abdestillirt und der bräunlich gefärbte Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei nur verhältnissmässig wenig braunes Harz zurückbleibt, aus dem voraussichtlich Azotoluol wird abgeschieden werden können. Das durch Kali aus der salzsauren Lösung abgeschiedene basische Oel wird zunächst durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt und dann der fraktionirten Destillation unterworfen. Dabei geht der bei weitem grösste Theil ziemlich constant siedend bei 204° C. (uncorr.) als ein farbloses, am Licht allmählich dunkelndes Oel von angenehmem, Anilin-ähnlichen Geruch über. Beim Abkühlen unter 0° C. in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz erstarrt dasselbe nicht. — Die Analysen wie auch die Dampfdichte stimmen mit der Formel eines Xylidins überein:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{11}N$
C	78.95	79.3 pCt.
H	9.26	9.09 »

Die nach der Hofmann'schen Methode ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab die Molekulargrösse = 121.4 — (berechnet 121). —

Das Platinchloriddoppelsalz liess finden 29.86 pCt. Platin, während sich für die Xylidinverbindung 30.1 pCt. Platin berechnen.

Das saure oxalsaure Salz wurde ferner dargestellt durch Vermischen einer ätherischen Lösung von Oxalsäure mit der ätherischen Lösung der Base. Die dabei sofort entstandene krystallinische Ausscheidung lieferte beim Umkrystallisiren aus Wasser Krystalle eines ziemlich schwerlöslichen Salzes, dessen Zusammensetzung der Formel $C_8H_{11}N . C_2H_2O_4 + H_2O$ entspricht:

	Gefunden	Berechnet
C	52.8	52.4 pCt.
H	6.4	6.5 »

Trotz dieser im Ganzen gut stimmenden Analysen ist das so erhaltene Oel kein reines Xylidin; und das zeigte sich, als wir die Acetylverbindung darzustellen unternahmen. Nachdem nämlich einige Zeit mit Eisessig gekocht war, konnten nur verhältnissmässig sehr geringe Mengen einer Acetverbindung erhalten werden; und diese gab sich durch ihren constant bei 148° C. liegenden Schmelzpunkt als Acetparatoluid zu erkennen, während der weitaus grösste Theil des Oels — wenigstens 80 pCt. — unverändert, unacetylirt geblieben war. — Es geht hieraus hervor, dass die gewünschte Xylidinbildung nicht ganz glatt für die ganze Menge des in Reaktion gebrachten Bromtoluidins erfolgt, sondern dass für einen — je nach Umständen grösseren oder geringeren

— Theil desselben die Entbromung unter Bildung von Azotoluol und Toluidin erfolgt. Ob sich die letztere Umsetzung durch Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen ganz vermeiden lässt, darüber hat Hr. Sternberg soeben eine neue Reihe von Versuchen in Angriff genommen, und ebenso prüfen wir soeben die allerdings sehr nahe liegende Vermuthung auf ihre Richtigkeit, ob die vollständige Trennung unseres Xylidins von dem es begleitenden Paratoluidin durch die bei ihm sich offenbar viel schwieriger vollziehende Acetylirung zu erreichen ist. — Ich hege keinen Zweifel, dass das bei unserer Reaktion entstehende Xylidin das schon seit langer Zeit bekannte, wiederholt untersuchte gewöhnliche Xylidin (siehe Wroblewsky, *Ann. Chem. Pharm.* 207, 91; Beilstein, Handb. II, pag. 952) vom Siedepunkt 212° C. mit der Struktur $CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$ ist; — dieses steht mit der gegenwärtig allgemein angenommenen Constitution des von uns verwendeten Bromparatoluidins in vollständigem Einklang, und dass wir den Siedepunkt bis jetzt immer zu 204° C. statt 212° C. fanden, findet seine einfache Erklärung in der Verunreinigung unseres Xylidins durch das gleichzeitig gebildete Paratoluidin.

In einer zweiten Versuchsreihe, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Roques unternommen habe, haben wir zunächst Normalpropylbromid und Parabromanilin in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt. Auch hier lässt sich schon an den äusseren Erscheinungen der auf dem Wasserbad ausgeführten Einwirkung erkennen, dass der Verlauf derselben ein ganz anderer ist, als wenn man Parabromanilin unter Ausschluss des Alkylbromids unter sonst gleichen Umständen der Reaktion mit Natrium unterwirft. — Die nach beendeter Umsetzung in der oben beschriebenen Weise gewonnene und gereinigte Base zeigte bei unseren ersten Versuchen nach wiederholter Fraktionirung den Siedepunkt 220 — 225° C. Allein bei späteren in grösserem Maassstabe ausgeführten Versuchen wurden auch höhersiedende Basen (bis zu 240° C.) erhalten, so dass die Reaktion unter Umständen in complicirterer Weise unter Bildung kohlenstoffreicherer Produkte zu verlaufen scheint. Für das letztere sprechen auch die von Hrn. Roques vorläufig (evident mit Basengemengen) ausgeführten Analysen, insofern sich bei den Verbrennungen der freien Basen der Kohlenstoffgehalt zu hoch, bei den Platinbestimmungen der aus ihnen dargestellten Platinchloriddoppelsalze dagegen der Platingehalt zu niedrig ergab gegenüber den Berechnungen auf die vermuthete Zusammensetzung eines Cumidins, $C_9H_{13}N$. — Bemerkt muss werden, dass bei allen unseren Versuchen Azobenzol, wenn auch in verhältnissmässig geringen Mengen,

unzweifelhaft gebildet ist, obgleich immer ein bald mehr oder weniger grosser Ueberschuss von Brompropyl in die Reaktion eingeführt war. Ob in Folge dessen, wie es fast scheinen dürfte, unter Umständen in das erwartete Cumidin noch weitere Propylreste — etwa unter Bildung secundärer resp. tertiärer Aminbasen — eingeführt sind, darüber zu entscheiden, muss unseren fortgesetzten Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Dass ich die Versuche natürlich nach den verschiedensten Richtungen hin — sowohl was die halogenisirten Basen, wie die zur Umsetzung bestimmten Alkylverbindungen anbetrifft — ausdehnen lasse, das bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung. Und in der letzteren Beziehung bin ich schon jetzt im Stande anzuführen, dass die Reaktion bei Anwendung aromatischer Halogenverbindungen (wie Brombenzol u. s. w.) wenigstens der Hauptsache nach nicht den oben beschriebenen Verlauf nimmt: eine Beobachtung, mit der die in einer kurzen Notiz (diese Berichte X, 962) von Hrn. C. L. Jackson gemachte Angabe, die sich auf einen Versuch mit Bromanilin und Parabromtoluol bezieht, im Einklang steht.

Endlich möchte ich erwähnen, dass wir auch eine weitere Versuchsreihe unternommen haben, in welcher tertiäre Aminabkömmlinge des Bromanilins u. s. w. (wie Dipropylparabromanilin, $C_6H_4Br.N(C_3H_7)_2$ —) mit und ohne Gegenwart von Alkylbromiden der Einwirkung von Natrium unterzogen werden. Namentlich durch die letztere Reaktion hoffe ich einen weiteren Beleg für die Eingangs dieses Aufsatzes von mir entwickelte Auffassung der Azobenzolbildung aus Bromanilin und Natrium liefern zu können, insofern dabei das Eingreifen von Amidwasserstoffatomen in die Umsetzung ausgeschlossen ist.

Freiburg i./Br., 13. Februar 1882.

---

66. Ad. Claus und M. Dehne: Ueber Dichlornaphtalin und Chlornaphtol aus β-Naphtolsulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Ueber unsere diesen Gegenstand betreffenden Untersuchungen, die ich vor einigen Monaten (diese Berichte XIV, 1484) bereits angekündigt habe, schon heute eine weitere Notiz zu bringen, werde ich veranlasst durch die jüngst erschienene Arbeit des Herrn J. E. Alén, von welcher auch in diesen Berichten (XIV, 2830) ein Auszug mitgetheilt ist. Ich ersehe daraus, dass Hr. Alén das sogenannte ε-Di-

chlornaphtalin (Cléve's) einem eingehenderen Studium unterzogen hat, und da ich in Gemeinschaft mit Hrn. O. Zimmermann bei Gelegenheit unserer Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Naphtolsulfonsäure gefunden hatte, dass das bei dieser Reaktion entstehende Dichlornaphtalin mit jenem identisch ist (diese Berichte XIV, 1484)[1]), so fallen natürlich unsere Untersuchungen in dieser Beziehung wenigstens zum Theil mit denen des Hrn. Alén zusammen. —

Zunächst will ich bemerken, dass wir die weitere Verfolgung der Nitrirung unseres Dichlorids nach der Kenntnissnahme von Alén's Arbeit sofort aufgegeben haben, weil wir erst ein Nitroprodukt im reinen Zustand isolirt hatten: dieses ist ein durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure erhaltenes Dinitrodichlornaphtalin, das in schwachgelb gefärbten Nadeln krystallisirt und bei 253° C. schmilzt — also mit dem einen von Alén beschriebenen Produkt vollkommen übereinstimmt.

Zur Oxydation des Dichlornaphtalins haben wir Salpetersäure vom spec. Gew. 1.13, die den Vortheil bietet, dass sie nicht leicht neben der Oxydation zugleich eine Nitrirung bewirkt, angewendet; um alles Dichlorid umzusetzen, ist ein dreistündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 190—200° C. nöthig. — Bei einer quantitativen Bestimmung des durch die Oxydation abgespaltenen, durch Silbersalpeter aus der salpetersauren Lösung fällbaren Chlors wurden aus 0.4345 g Dichlorid 0.0818 g, also 18.8 pCt. Chlor gefunden, während sich für 1 Atom Chlor 18.02 pCt. berechnen. Wenn man den Inhalt der erkalteten Röhren, der eine vollkommen klare Lösung bildet, eindunstet und den hinterbliebenen Rückstand wiederholt mit Aether auszieht, so erhält man aus dieser Lösung kleine, farblose, meist warzenförmig gruppirte Nädelchen von Monochlorphtalsäure, die vollkommen stickstofffrei sind, bei 148° C. (uncorr.) schmelzen und sich in Wasser leicht lösen; beim Sublimiren geht die Säure in das, in Nadeln anfliegende Anhydrit über, dessen Schmelzpunkt wir in voller Uebereinstimmung mit der Angabe des Hrn. Alén constant zu 95° C. (uncorr.) bestimmt haben.

Die neutralen Alkalisalze der Chlorphtalsäure sind in Wasser leicht löslich, so dass erst aus den stark eingeengten Lösungen Krystalle anschiessen; namentlich das Kalisalz bildet grosse, schöne, nadelförmige Krystalle, die in beträchtlicher Länge erhalten werden

[1]) Diese Mittheilung scheint Hrn. Alén vor Abfassung seiner Abhandlung noch nicht zugänglich gewesen zu sein; er erwähnt allerdings die Identität der beiden Dichloride, bezieht sich aber dabei auf einen Namen (Rödén) der mir ebensowenig wie eine unter demselben veröffentlichte Arbeit über diesen Gegenstand bekannt ist.

können — die sauren Alkalisalze werden schwieriger in deutlichen Krystallen erhalten.

Das neutrale Barytsalz krystallisirt nicht; es ist in Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich beim Concentriren seiner Lösungen in Form einer Haut ab.

Das Silbersalz haben wir aus der Lösung des neutralen Kalisalzes durch Fällen mit Silbersalpeter dargestellt; es bildet einen weissen, klumpigen, ziemlich beständigen Niederschlag.

Von chlorsaurem Kali und Salzsäure wird unser Dichlornaphtalin nur sehr schwierig angegriffen; selbst nach stundenlangem Kochen mit concentrirter Salzsäure unter immer erneutem Eintragen von chlorsaurem Salz ist der bei weitem grösste Theil des Dichlorids noch unverändert, und nur äusserst geringe Mengen einer neuen, gelben Substanz sind gebildet. Durch Kochen mit Königswasser dagegen kann leichter eine Einwirkung erhalten werden; es entsteht dabei ein dunkelroth gefärbtes Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und beim Kochen mit Kalilauge eine in Wasser lösliche Kaliumverbindung liefert, aus der durch Säuren ein gelbbrauner Körper abgeschieden wird. Mit dem eingehenderen Studium dieser Reaktionen, die mir in mancher Beziehung grosses Interesse zu bieten scheinen, ist Hr. Dehne gegenwärtig beschäftigt.

Das Chlor-β-naphtol, nach der (diese Berichte XIV, 1484) gegebenen Vorschrift aus β-Naphtolsulfonsäure dargestellt, liefert nach unsern Versuchen bei der Oxydation mit Salpetersäure (und zwar, wie es scheint, leichter als das Dichlornaphtalin) dieselbe Monochlorphtalsäure! Und diese Thatsache ist von um so grösserer Wichtigkeit, als sie zu dem Schluss führt, dass entweder bei der Oxydation des Dichlornaphtalins dasjenige Chloratom, welches für die Sulfongruppe der β-Naphtolsulfonsäure eingetreten ist, unangegriffen bleibt, und also in der Chlorphtalsäure enthalten ist, oder dass in dem Dichlornaphtalin und demnach auch in dem Chlor-β-naphtol, wie in der β-Naphtolsulfonsäure beide Substituenten β-Stellungen (in jedem Benzolring eine) einnehmen: das letztere scheint mir allerdings aus Gründen, die bei einer anderen Gelegenheit besprochen werden sollen, vor der Hand das wahrscheinlichere zu sein.

Aber mag es auch immerhin noch zweifelhaft sein, welche specielle Stellung die Sulfongruppe in der β-Naphtolsulfonsäure einnimmt, so viel geht jedenfalls aus der Bildung einer Monochlorphtalsäure bei der Oxydation unseres Dichlornaphtalins und Chlor-β-naphtols mit voller Sicherheit hervor, dass beim Sulfoniren des β-Naphtols die Sulfongruppe an den anderen Benzolring (des Naphtalinkernes) tritt, als an welchem die Hydroxylbindung statthat,

und das hebt sich als ganz besonderrs interessant der von mir und Oehler nachgewiesenen Thatsache gegenüber hervor, dass beim Sulfoniren des α-Naphtols die Sulfongruppe an denselben Benzolring zu der Hydroxylbindung in die Parastellung tritt. — Uebrigens geben sich die wesentlichen Verschiedenheiten der α- und β-Naphtolsulfonsäuren in einer ganzen Anzahl von Reaktionen deutlich zu erkennen: die Neigung der ersteren, basische Salze zu bilden, besitzt die zweite kaum, während aus der ersteren durch Salpetersäure mit Leichtigkeit Dinitronaphtol gebildet wird, spaltet die letztere beim Kochen mit Salpetersäure **nicht** Schwefelsäure ab, sondern liefert eine neue, wie es scheint, **nitrirte** Sulfonsäure; durch Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wird die α-Naphtolsulfonsäure ferner schon in der Kälte in Dichlornaphtochinon übergeführt, auf β-Naphtolsulfonsäure wirkt dasselbe Reagens aber erst bei lebhaftem Kochen, und auch dann nur sehr langsam ein. — Nähere Angaben über die bei diesen Reaktionen aus β-Naphtolsulfonsäure entstehenden Produkte müssen wir uns noch vorbehalten.

Freiburg i. B., 12 Februar 1882.

---

67. K. Förster: Ueber den Furfurolgehalt gegohrener Flüssigkeiten.

[Aus dem Laboratorium der Königl. chem. Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege zu Dresden.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

Zur Ergänzung meiner kürzlich gegebenen Mittheilung[1]) über die »Ursache der Jorissen'schen Reaktion auf Fuselöl« erlaube ich mir noch Nachstehendes zu berichten.

Zur Entscheidung der Frage, ob der Gehalt des Fuselöls und anderer durch Gährung erhaltenen Produkte durch den Gährungsprocess selbst bedingt sei oder auf andere Weise verursacht werde, habe ich folgende Versuche angestellt:

Ich liess zunächst je 300 g reinen Candis- resp. Stärkezucker vergähren, filtrirte die gegohrenen Massen, neutralisirte im Filtrat die Säure möglichst und destillirte ca. $^2/_3$ ab. In den Destillaten, welche schwach alkalisch reagirten, waren deutlich nachweisbare Mengen Fur-

[1]) Diese Berichte XV, 230.

furol[1]) enthalten. Die Destillate der hiesigen Biere, sowie notorisch echter Wein waren ebenfalls furfurolhaltig, mitunter trat die Reaktion sogar ziemlich stark auf. Auch in der durch Gährung einer Lösung von 300 g Stärkezucker erhaltenen, nur filtrirten, nicht aber destillirten Flüssigkeit war öfter genanntes Aldehyd nachweisbar.

Das Furfurol ist trotzdem kein Produkt des eigentlichen Gährungsprocesses. In der durch Gährung selbst grosser Mengen reinen Candiszuckers erhaltenen Masse ist vor der Destillation kein Furfurol zu erkennen. Dass Letzteres in den Gährungsprodukten des Stärkezuckers vorhanden ist, liegt einfach daran, dass der Stärkezucker des Handels an und für sich schon geringe Mengen Pyroschleimsäurealdehyd enthält, welches mithin bei der fabriksmässigen Darstellung dieser Zuckerart selbst schon gebildet werden muss.

Wie leicht allerdings geringe Quantitäten Furfurol entstehen können, mag durch folgende Beispiele illustrirt werden.

Löst man 100 g reinen Candiszucker in 500 g destillirtem Wasser unter Zusatz von 10 g Wein- oder Milchsäure auf und destillirt von der Masse $^2/_3$ ab, so enthält das Destillat Furfurol. Eine gleich bereitete und angesäuerte Zuckerlösung wird, lässt man sie 4—5 Stunden auf dem Wasserbade oder längere Zeit bei ca. 70° C. stehen, ebenfalls furfurolhaltig. Sogar als eine solche Lösung 12 Tage lang einer durchschnittlichen Temperatur von 38° C. ausgesetzt wurde, war schon Furfurolbildung bemerklich. Letztere konnte jedoch bei einer nur 10procentigen Zuckerlösung bei so niedriger Temperatur nicht mehr constatirt werden.

Die Gegenwart freier Säure ist aber zur Furfurolbildung aus Rohrzucker gar nicht einmal nöthig. Werden von einer Lösung von 100 g Candiszucker in 500 g Wasser 400 ccm abdestillirt, so ist im Destillate Furfurol nachweisbar. Wird ferner eine Lösung von 100 g Candiszucker in 100 ccm Wasser am Rückflusskühler längere Zeit erhitzt und zwar so, dass von einer Ueberhitzung der Seitenwände des betreffenden Gefässes keine Rede sein kann, so färbt sich die Lösung allmählich gelblich, und indem der Zucker Wasser aufnimmt, werden zugleich geringe Mengen Furfurol gebildet.

Der Gehalt der Rohspirituosen an Furfurol ist nunmehr leicht erklärlich. Bei der Destillation der vergohrenen Maischflüssigkeiten wirken freie Säuren, noch unvergohrener Zucker und andere Kohlenhydrate bei hoher Temperatur auf einander ein. Während ein kleiner

---

[1]) Zum Nachweis geringer Mengen Furfurol wurde die zu untersuchende Flüssigkeit 2—3 Mal mit Chloroform extrahirt, die Extrakte an einem warmen Orte bis auf ca. 2 ccm in einer Schale verdunsten gelassen, der Rückstand mit ca. 10 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und dann in einem Probirrohr mit 10 Tropfen farblosen Anilin und 3 Tropfen reiner Salzsäure versetzt.

Theil des hierbei gebildeten Furfurols schon mit den Dämpfen des Aethylalkohols fortgerissen wird und im Rohspiritus wiederzufinden ist, sammelt sich die Hauptmasse bei den schwerer flüchtigen Alkoholen an, und besonders reich an genanntem Aldehyd ist das Fuselöl aus dem Grunde, weil der Siedepunkt des letzteren dem des Furfurols sehr nahe kommt.

Zuletzt habe ich noch verschiedene Biere und echten Wein (je 3 Liter) mit Chloroform extrahirt und die Extrakte auf Furfurolgehalt geprüft. Die Schärfe der Reaktion wird hierbei allerdings wesentlich durch den anhängenden gelben Farbstoff beeinträchtigt, welcher auch bei sehr vorsichtigem Operiren nicht zu entfernen ist. Gleichwohl war beim Versetzen der anfangs hellgelben Probeflüssigkeiten mit Anilin und Salzsäure eine sehr deutliche Nüancirung derselben in's Rothe nicht zu verkennen, weshalb wohl die Annahme berechtigt ist, dass auch diese Getränke Furfurol, wenn auch nur in ganz geringen Quantitäten, enthalten. Im Biere ist die Gegenwart desselben schon wegen des langen Kochens der sauren Bierwürze vorauszusetzen; im Weine würde sich eine Erklärung in der langen Lagerung desselben finden lassen.

Fasst man nun alle diese Resultate zusammen, so ergiebt sich:

1) dass alle bisher auf die Jorissen'sche Reaktion basirten Nachweisungen von Amylalkohol als irrige Annahmen erscheinen,

2) dass es überhaupt noch kein Mittel giebt, in gegohrenen Flüssigkeiten geringe Mengen Amylalkohol mit voller Sicherheit quantitativ festzustellen und

3) dass mithin alle z. B. gegen die Verwendung des Stärkezuckers zur Weinveredelung wegen angeblich stärker stattfindender Fuselölbildung ausgesprochenen Verdächtigungen auf unsichere, resp. unrichtige Versuchsanstellungen zurückzuführen sind.

Dresden, 15. Februar 1882.

---

68. Rudolf Andreasch: Ueber weitere Fälle von Synthesen der Sulfhydantoïne mittelst Thioglycolsäure.

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

[Auszug aus einer der k. Akademie der Wissenschaften in Wien am 1. December 1881 vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 17. Februar.)

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich nachgewiesen, dass sich Cyanamid mit Thioglycolsäure zu Sulfhydantoïn verbindet; es war wünschenswerth, zu untersuchen, ob diese Reaktion einer allgemeinen

[1]) Monatshefte für Chemie I, 442 und diese Berichte XIII, 1421.

Anwendung fähig ist, indem man sie einerseits auf substituirte Cyanamide und andererseits auf andere Thiosäuren auszudehnen suchte.

Einwirkung von Phenylcyanamid auf Thioglycolsäure; Synthese des Phenylsulfhydantoïns.

Wird eine alkoholische Lösung von Phenylcyanamid mit ungefähr der berechneten Menge Thioglycolsäure versetzt und einige Tage stehen gelassen, hierauf etwa zwei Dritttheile des Alkohols abdestillirt, so scheidet die dunkelgefärbte Lösung in der Kälte krystallinische Warzen ab, die durch Kochen mit wenig Wasser von anhängender Thioglycolsäure befreit werden können.

Zur weiteren Reinigung werden die abgeschiedenen Warzen mit etwas kalter Natronlauge verrieben, wobei sich die ganze Masse in einen Brei glänzender Schüppchen verwandelt, hierauf in die durch Wasserzusatz hergestellte Lösung Kohlensäure geleitet, wodurch ein röthlichgelber, aus mikroskopischen Nädelchen zusammengesetzter Niederschlag gefällt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol bildet die Substanz glänzende, schwach gelblich gefärbte Prismen, die den von P. J. Meyer[1]) für sein aus Chloracetanilid und Sulfoharnstoff dargestelltes Phenylsulfhydantoïn angegebenen Schmelzpunkt von 178° C. zeigen.

Auch aus den Mutterlaugen der obigen Krystallwarzen lässt sich durch Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure ein weiterer, nicht unbeträchtlicher Theil dieses Produktes gewinnen.

Die Analyse liefert Zahlen, die in der That zur Formel eines Phenylsulfhydantoïns, $C_9H_8N_2SO$, stimmen.

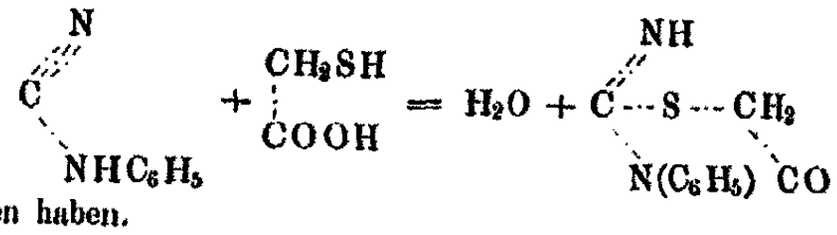
	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8N_2SO$
C	56.35	56.67 pCt.
H	4.39	4.17 »
S	16.61	16.67 »

Das erhaltene Sulfhydantoïn giebt erst nach dem Kochen mit Natronlauge die bekannte Eisenreaktion der Thioglycolsäure[2]) und erweist sich mit dem von Meyer dargestellten Körper in allen Stücken identisch.

Da dem letzteren von den beiden möglichen Formeln für ein Phenylsulfhydantoïn nur die unten gebrauchte zukommen kann, muss sich der Prozess zwischen Phenylcyanamid und Thioglycolsäure gemäss der Gleichung:

---

[1]) Diese Berichte X, 1965.
[2]) Diese Berichte XII, 1385.



vollzogen haben.

Allylsulfhydantoïn.

Ein weiterer Versuch in der Allylreihe bestätigte auch hier die Giltigkeit der Reaktion.

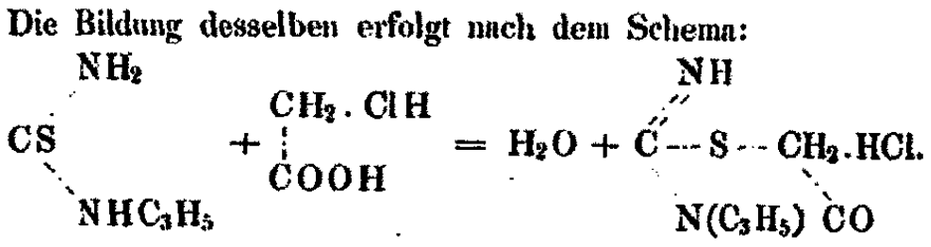
Da man bisher noch kein Allylsulfhydantoïn kannte, wurde ein solches zunächst aus Chloressigsäure und Allylsulfoharnstoff dargestellt. Erwärmt man äquivalente Mengen beider Körper in ziemlich concentrirter, wässriger Lösung auf dem Wasserbade, so verliert das Gemenge bald die Fähigkeit, ammoniakalische Silberlösung zu schwärzen; beim Erkalten erhält man eine prächtige Krystallisation von schmalen, zu sternförmigen Drusen vereinigten Prismen. Auch die Mutterlaugen geben bei weiterem vorsichtigen Concentriren noch eine beträchtliche Menge dieses Körpers, den man mit etwas Alkohol von anhängender Flüssigkeit befreit und nach dem Abpressen aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt. Kochen oder längeres Verweilen auf dem Wasserbade ist zu vermeiden, weil sich die Substanz dabei leicht unter Abscheidung öliger Tropfen zersetzt.

Der Körper bildet hübsche, glasglänzende, zu concentrischen Drusen vereinigte Prismen, oder bei rascher Krystallisation zarte, weisse Nadeln, deren Lösung, mit Silbernitrat versetzt, sofort Chlorsilber abscheidet und mit Natronlauge gekocht, die Thioglycolsäurereaktion giebt.

Dadurch ist die Substanz als die Salzsäureverbindung des Allylsulfhydantoïns charakterisirt, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9ClN_2SO$
C	37.19	37.40 pCt.
H	4.85	4.67 »
N	14.30	14.55 »
Cl	18.16	18.44 »

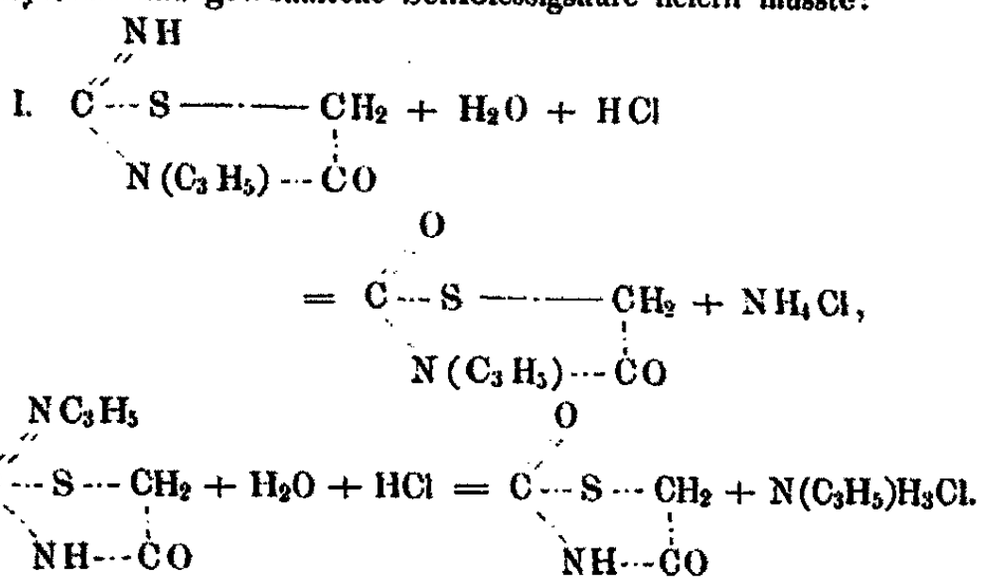
Die Bildung desselben erfolgt nach dem Schema:



Eigentlich sind zwei isomere Allylsulfhydantoïne möglich; ich habe aber von den beiden möglichen Formeln der oben angeführten den Vorzug aus folgenden Gründen gegeben:

Krystallisirt man nämlich den Körper öfters um oder kocht man ihn längere Zeit im Kölbchen, so scheiden sich beim Erkalten ölige Tropfen ab, die sich der Flüssigkeit durch Aether entziehen lassen. Der Aetherrückstand bildet ein gelblich gefärbtes Oel, das selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrt. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit enthält dann nur noch Salmiak. Diese Zersetzung ist jedenfalls ein der Spaltung des gewöhnlichen Sulfhydantoïns in Senfölessigsäure und Ammoniak analoger Vorgang.

Da nun bei der Zerlegung des Allylsulfhydantoïns Ammoniak neben dem öligen Körper, der, obwohl er nicht in einen für die Analyse tauglichen Zustand übergeführt werden konnte, doch als die entsprechende Allylsenfölessigsäure anzusprechen sein dürfte, auftritt, muss demselben die obige Formel (I) beigelegt werden, da ja der isomere Körper (II) bei der analogen Zersetzung Allylaminchlorhydrat und gewöhnliche Senfölessigsäure liefern müsste:



Behandelt man das Allylsulfhydantoïnchlorhydrat in wässriger Lösung mit Silberoxyd, oder verdampft man die Lösung nach dem genauen Neutralisiren mit Natronlauge am Wasserbade, so erhält man das freie Allylsulfhydantoïn, im letzteren Falle mit Kochsalz gemischt, das man am besten durch verdünnten Alkohol entfernt. Dasselbe bildet entweder amorphe, weisse Krusten oder beim langsamen Erkalten einer concentrirten Lösung warzenförmige, aus zarten, mikroskopischen Nadeln zusammengesetzte Krystalle.

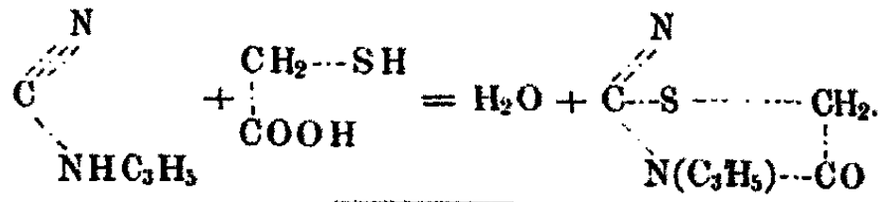
	Gefunden	Berechnet für $C_6H_8N_2SO$
N	17.47	17.95 pCt.

Das Allylsulfhydantoïn ist in kaltem Wasser und in Alkohol schwer, in heissem Wasser leicht mit neutraler Reaktion löslich; mit Salzsäure eingedunstet, hinterbleiben die Krystallnadeln des Chlorhydrates, und mit Lauge gekocht, entsteht Thioglycolsäure.

Um das Allylsulfhydantoïn nach der anderen Methode zu erzeugen, musste man Thioglycolsäure auf Allylcyanamid einwirken lassen. Zu diesem Zwecke wurde eine wässrige Lösung von Thiosinamin so lange mit wohl ausgewaschenem, aufgeschlemmten Quecksilberoxyd versetzt, bis ein herausgenommener Tropfen, auf einem Stückchen Filtrirpapier mit ammoniakalischer Silberlösung betupft, keinen schwarzen Fleck von Schwefelsilber mehr bildet. Das nun Allylcyanamid enthaltende Filtrat wurde mit Thioglycolsäure versetzt, nach mehrtägigem Stehen einige Zeit gekocht, dann im Wasserbade eingedampft, der rückständige Syrup mit verdünnter Salzsäure versetzt und von Neuem verdunstet. Von dem zurückbleibenden Krystallbrei wurde die Mutterlauge durch etwas Alkohol entfernt und derselbe hierauf aus warmem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen, weissen Nadeln stimmten im Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen ganz mit dem nach der früheren Methode erhaltenen Allylsulfhydantoïnchlorhydrat überein.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_9ClN_2SO$
Cl	18.67	18.44 pCt.

Es verläuft also auch zwischen dem Allylcyanamid und der Thioglycolsäure der Process in der erwarteten Weise:



Ich habe auch die Einwirkung einer anderen Thiosäure, der Schwefelmilchsäure, auf Cyanamid versucht, aber trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen zu keinem fassbaren Produkte kommen können, was wohl zum Theil in der leichten Zersetzbarkeit dieser Säure, für welche ich die von Claëssen[1]) hervorgehobene, der Thioglycolsäure gemeinschaftliche Eisenreaktion bestätigen kann, begründet sein mag.

69. Julius Thomsen: Benzol, Dipropargyl und Acetylen. Constitution des Benzol.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Herr Professor Louis Henry ist so freundlich gewesen, mir für eine thermochemische Untersuchung eine Probe reines Dipropargyl zu überlassen, und ich wurde dadurch in den Stand gesetzt, die Verbrennungswärme dieses höchst interessanten Körpers zu untersuchen.

[1]) Diese Berichte XIV, 411.

Ueber die zur Untersuchung benutzte Methode, sowie über alle Einzelheiten der Versuche werde ich im vierten Bande meiner unter der Presse sich befindenden »Thermochemischen Untersuchungen« genaue Rechenschaft ablegen; hier werde ich nur die erreichten Resultate mittheilen, indem ich noch hervorhebe, dass ich in den etwa 2 Jahren, welche seit meiner vorläufigen Publication der Verbrennungswärme verschiedener Kohlenwasserstoffe verlaufen sind, die Untersuchungsmethode beträchtlich ausgebildet und ihr eine grosse Schärfe verliehen habe.

Gleichzeitig hatte ich die Untersuchung über das Benzol wieder aufgenommen, um möglichen Irrthümern zu entgehen; denn meine älteren Untersuchungen über diesen Körper waren mit durch Krystallisation gereinigtem Benzol angestellt und es wäre ja möglich, dass der also erhaltene Körper nicht völlig frei von fremden Körpern gewesen ist. Ich stellte deshalb Benzoësäure aus natürlicher Hippursäure dar, reinigte dieselbe, sowie auch das aus derselben dargestellte Kalksalz durch wiederholte Krystallisation, und zersetzte alsdann dieses durch Erhitzen mit Natronkalk. Das erhaltene Produkt wurde mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt, mit Wasser gewaschen, über festes Kalihydrat destillirt und rektificirt. Das Produkt siedete völlig constant bei 80.3° (uncorrigirt).

Ferner habe ich meine vor 10 Jahren durchgeführte Untersuchung über Acetylen (Pogg. Annalen 1872, Bd. 148. § 387) wiederholt und zwar die Verbrennung desselben nach einer neuen Methode und mit anderen Apparaten gemessen als vorher. Die Beschreibung der Methode und der experimentellen Daten werden später im genannten Werke erscheinen. Das Acetylen war, wie vorher, aus der Kupferverbindung dargestellt. Die Resultate dieser Messungen sind nun die folgenden.

Meine älteren Versuche über Acetylen gaben eine Verbrennungswärme von 310570^c pro Molekül; meine neueren Messungen haben den Werth 310340^c gegeben. Die Verbrennungswärme war demnach genau gemessen; der mittlere Werth ist bei etwa 19° C.

$$\text{für } C_2H_2 = (C_2H_2, O_5) = 310450^c.$$

Die Verbrennungswärme des aus Hippursäure dargestellten reinen Benzols ist für dasselbe im dampfförmigen Zustande bei etwa 19°

$$\text{für } C_6H_6 = (C_6H_6, O_{15}) = 787950^c.$$

Dieser Werth weicht um etwa 2 pCt. von dem vorher von mir für das nur durch Krystallisation gereinigte Benzol gefundenen Resultate (805 800^c) ab; etwa 1 pCt. der Abweichung entspringt aber aus einem in den Berechnungen der älteren Versuche eingeschlichenen Schreibfehler; der Rest der Abweichung ist aber nur dadurch zu erklären, dass die vorher untersuchte Probe nicht reines Benzol gewesen

ist und Körper enthalten hat, die nicht durch Krystallisation abgetrennt werden können. In den neueren Versuchen mit reinem Benzol wurden im Ganzen 11.842 g Kohlensäure gebildet, und die grösste Abweichung zwischen den Specialwerthen der angestellten 5 Versuche beträgt nur $^1/_3$ pCt.

Das Dipropargyl war nach den Angaben des Herrn Professor Henry durch wiederholte Rektification von 49 g des Körpers erhalten und zur thermochemischen Untersuchung hatte er mir 13 g des zwischen 83° und 86° übergegangenen Destillats überlassen; bekanntlich steigt der Siedepunkt des Dipropargyls stets während der Destillation wegen der Polymerisirung des Körpers. Mit diesem Produkt wurden 4 Verbrennungsversuche durchgeführt, in welchem im Ganzen 7.924 g Kohlensäure gebildet wurden. Das Resultat ist für gasförmiges Dipropargyl bei 19° C.

$$\text{für } C_6H_6 = (C_6H_6, O_{15}) = 883230^c,$$

und die grösste Abweichung zwischen den einzelnen Werthen beträgt nur $^1/_2$ pCt.

Die erhaltenen 3 Werthe bieten ein grosses theoretisches Interesse dar, wie ich es mit wenigen Worten andeuten werde. Der Unterschied der Verbrennungswärme des Dipropargyls und des Benzols beträgt:

Dipropargyl	883230^c
Benzol	787950^c
Unterschied	95280^c.

Da die beiden Körper isomer sind, kann dieser Unterschied in der Verbrennungswärme nur aus der verschiedenen Constitution derselben entspringen. Da nun Dipropargyl 3 einfache und 2 dreifache Bindungen enthält, Benzol dagegen meinen Untersuchungen zufolge 9 einfache Bindungen der Kohlenstoffatome, entsteht die besprochene Differenz der Verbrennungswärme aus dem Einflusse dieser ungleichen Bindungsart der Atome, und demnach ist, wenn v_1 und v_3 die Wärmetönung der einfachen und der dreifachen Bindung bezeichnet,

$$6v_1 - 2v_3 = 95280^c$$

oder einfacher

$$3v_1 - v_3 = 47640^c.$$

Ferner ist Benzol mit Acetylen polymer; ein Molekül Benzol und drei Moleküle Acetylen enthalten gleichviel Kohlenstoff und Wasserstoff, und der Unterschied in der Verbrennungswärme wird demnach, abgesehen von dem geringen Einfluss der ungleich grossen Volumina, nur von der verschiedenen Bindung der Kohlenstoffatome abhängig sein. Derselbe wird

3 Moleküle Acetylen	931350^c
1 Molekül Benzol	787950^c
Unterschied	143400^c

Dieser Unterschied in der Verbrennungswärme entspricht dem ungleich grossen Einflusse der 9 einfachen Bindungen des Benzols und der 3 dreifachen der drei Moleküle Acetylen. Man hat dann

$$9v_1 - 3v_3 = 143400^c$$

oder einfacher

$$3v_1 - v_3 = 47800^c.$$

Oben fanden wir durch Vergleichung der Verbrennungswärme des Benzols und des Dipropargyls die Differenz:

$$3v_1 - v_3 = 47640^c,$$

welcher Werth mit dem aus einer Vergleichung der Verbrennungswärme des Benzols und des Acetylens abgeleiteten 47810^c völlig übereinstimmt.

Diese Uebereinstimmung ist ein ferneres und sehr stark wiegendes Argument für die Annahme, dass die Kohlenstoffatome des Benzols durch neun einfache Bindungen verknüpft sind und nicht, wie es die übliche Hypothese fordert, durch drei einfache und drei doppelte.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Februar 1882.

---

70. R. Fresenius: Berichtigung.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Aus dem Referate des Herrn Dr. Gabriel im 2. Hefte des 15. Jahrganges dieser Berichte S. 260, betreffend eine Mittheilung von Kupferschläger »über Bereitung und Verwendung der Molybdänlösung«, welche im Bullet. soc. chim. 36, 544—648 erschienen ist, lese ich nicht ohne Erstaunen folgenden Satz, welcher sich auf die Ausfällung der Phosphorsäure als phosphorsaures Molybdänsäureammon bezieht:

»Organische Materien dürfen nicht zugegen sein, so auch nicht Weinsäure, welche Fresenius empfahl.«

Diese Angabe — soweit sie die Empfehlung eines Weinsäurezusatzes durch mich betrifft — beruht auf einem kaum begreiflichen Missverständniss, welches ich nicht aufkommen lassen darf. In meiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl. Bd. I, S. 404, steht genau das Gegentheil, es heisst dort wörtlich:

»*β.* Indirekte (Bestimmung der Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia) nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Molybdänsäureammon, nach Sonnenschein, anwendbar in allen

Fällen, in welchen die Phosphorsäure in dreibasischem Zustande zugegen ist, auch bei Gegenwart von alkalischen Erden, Thonerde, Eisenoxyd etc., aber bei Abwesenheit von Weinsteinsäure und ähnlich wirkenden organischen Substanzen.

Die gleiche Angabe findet sich auch in der 5. Aufl. S. 330.

Wiesbaden, 15. Februar 1882.

---

71. Paul Friedlaender und Hermann Ostermaier: Ueber das Carbostyril. II.

[Mittheilung aus d. Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 18. Februar.)

Im Anschluss an eine frühere Mittheilung[1]) theilen wir in Folgendem die hauptsächlichsten Resultate mit, welche sich im Laufe der weiteren Untersuchung über das Carbostyril sowie über das gleichzeitig sich bildende Oxycarbostyril ergeben haben.

Carbostyrilsäure.

Während wir bei der Oxydation von Oxycarbostyril in alkalischer Lösung mit Permanganat nur die Bildung von Orthonitrobenzoësäure beobachten konnten, entstehen unter denselben Verhältnissen aus Carbostyril wie bereits erwähnt zwei Verbindungen: Isatin und in annähernd gleicher Menge (30—40 pCt. des angewandten Carbostyrils) eine in weissen Nadeln krystallisirende Säure, welche in der angegebenen Weise von Isatin getrennt wird. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man dieselbe leicht rein in Form feiner, glänzend weisser Nädelchen, die sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und in heissem Wasser lösen und scharf bei 200° unter Aufschäumen und vollständiger Zersetzung schmelzen. Die aus Wasser umkrystallisirte, lufttrockene Säure besitzt die Zusammensetzung $C_9H_9NO_6$, sie verliert indessen allmählich schon bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure, schnell beim Trockenen bei 60—70 pCt. ein Molekül Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7.93	8.00 pCt.

und besitzt dann die Zusammensetzung $C_9H_7NO_5$

	Berechnet	Gefunden
C	51.67	51. 7 pCt.
H	3.35	3.56 »

[1]) Diese Berichte XIV, 1916.

Schon bei 100° zersetzt sich die Säure langsam unter Entwickelung von Kohlensäure. Von den Salzen sind nur die der Alkalimetalle in Wasser leicht löslich, alle anderen schwer oder unlöslich. Das Barytsalz bildet weisse in Wasser schwer lösliche Nadeln, das Silbersalz einen weissen, gelatinösen Niederschlag. Nach der Analyse ihres Barytsalzes ist die Säure zweibasisch.

Näheren Aufschluss über die Konstitution der Verbindung erhält man leicht durch ihr Verhalten gegen Säuren und gegen Alkalien. Erwärmt man die Säure einige Zeit auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure oder mit verdünnter Natronlauge, so wird sie glatt in Anthranilsäure (Schmp. 144°) und Oxalsäure gespalten.

$$C_9H_9NO_6 = C_7H_7NO_2 + C_2O_4H_2.$$

Sie ist daher als Oxalylanthranilsäure oder als Carboxanilsäure aufzufassen und ihre Strukturformel $C_6H_4{<}^{CO_2H}_{NH.COCO_2H} + H_2O$ oder wahrscheinlicher $C_6H_4{<}^{CO_2H}_{NHC(OH)_2CO_2H}$. Ihre Entstehung aus Carbostyril ist vollständig analog der Bildung von Acetanthranilsäure bei der Oxydation des Methylketols[1]), indem in beiden Fällen die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt wird.

Monochlorchinolin.

Erwärmt man Oxycarbostyril mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid, so löst sich dasselbe allmählich unter Salzsäureentwickelung auf. Nach beendeter Reaktion erhält man auf Zusatz von Wasser ein tiefbraun gefärbtes Harz, aus dem sich durch Destillation mit Wasserdämpfen eine geringe Menge eines schwach basischen Oeles isoliren lässt, während der grösste Theil als braunschwarzes Harz im Destillationsgefäss zurückbleibt. Die geringe Ausbeute hat uns bisher von einer genaueren Untersuchung dieses mindestens 2 verschiedene Körper enthaltenden Oeles absehen lassen und wir bemerken nur, dass sich aus demselben nach Monate langem Stehen Krystalle von Monochlorchinolin absetzten.

Glatter verläuft die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carbostyril; genau wie beim Hydrocarbostyril[2]) wird auch hier das Sauerstoffatom unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure durch Chlor ersetzt

$$C_9H_7NO + PCl_5 = C_9H_6NCl + POCl_3 + HCl$$

und das entstehende Produkt besitzt die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines Monochlorchinolins.

---

[1]) O. R. Jackson, diese Berichte XIV, 879.

[2]) A. Baeyer, diese Berichte XII, 1320.

Zur Darstellung desselben erwärmt man Carbostyril mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid einige Stunden im Oelbade auf 130—140° und destillirt das Reaktionsprodukt nach dem Eingiessen in Wasser und Neutralisiren mit Wasserdampf. Das Monochlorchinolin geht hierbei als schnell krystallinisch erstarrendes Oel über und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollständig gereinigt. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete und im Destillationskolben bleiben nur geringe Spuren eines braunen Harzes zurück.

Seinen chemischen wie physikalischen Eigenschaften nach bildet das Monochlorchinolin den Uebergang von Baeyer's Dichlorchinolin zu Chinolin. Es schmilzt bei 37—38° und siedet unzersetzt bei 266—267°. Es besitzt einen charakterischen mehr an Dichlorchinolin als an Chinolin erinnernden Geruch, der beim Erwärmen rein stechend wird. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Es ist nahezu unlöslich in Wasser, äusserst leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn u. s. w. und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechn. f. C_9H_6NCl	Gefunden
C	66.1	66.33 pCt.
H	3.7	4.17 »
N	8.5	8.68 »
Cl	21.7	22.17 »

Das Monochlorchinolin besitzt nur schwach basische Eigenschaften; es löst sich in starken Mineralsäuren, wird aber schon durch Wasser wieder ausgefällt. Mit Platinchlorid giebt es in stark salzsaurer Lösung ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung $(C_9H_6NCl\,HCl)_2\,PtCl_4 + 2H_2O$, das durch Wasser zersetzt wird.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.36	26.34 pCt.
H_2O	4.66	4.84 »

Um die Verbindung noch näher als Chlorderivat des Chinolins zu charakterisiren, haben wir sie durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei 240° nach der Vorschrift von Baeyer in letzteres übergeführt. Das so erhaltene Chinolin besass alle angegebenen Eigenschaften und lieferte mit Platinchlorid ein in schönen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

	Berechnet für $(C_9H_7N.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$	Gefunden
H_2O	2.61	3.04 pCt.
Pt	28.36	28.55 »

Gleich dem Chinolin wird auch das Monochlorchinolin durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure leicht reducirt; gleichzeitig wird hierbei

jedoch das Chlor durch Wasserstoff ersetzt und man erhält ein Tetrahydrochinolin, welches in seinen Eigenschaften durchaus mit dem aus Chinolin dargestellten übereinstimmte[1]). Der Siedepunkt wurde bei 241—42° (uncorr.) (Wischnegradsky 244°) gefunden. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzpunkte 180—81° und giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $(C_9 H_{11} N HCl)_2 PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt.	28.75	28.95 pCt.

Carbostyril aus Monochlorchinolin.

Interessant und für die Festigkeitsverhältnisse im Pyridinkern von besonderer Beachtung ist die leichte Ersetzbarkeit des Chlors im Chlorchinolin. Schon beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120° wird das Chlor als Salzsäure abgespalten und das einzige Produkt der vollständig glatten Reaktion ist Carbostyril mit allen Eigenschaften des direkt aus Nitrozimmtsäure erhaltenen.

	Berechn. f. $C_9 H_7 NO$	Gefunden
C	74.48	74.21 pCt.
H	4.83	5.13. »

Aethylcarbostyril.

Noch leichter wird Monochlorchinolin von alkoholischer Kalilauge angegriffen, während es wässeriger gegenüber eine auffallende Beständigkeit zeigt. Die Umsetzung ist schon nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade eine vollständige. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Destilliren des Alkohols durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt und bildet dann ein farbloses Oel von charakteristisch süssem Geruch, das bei 255°—256° unzersetzt siedet und in verdünnten Säuren leicht löslich ist. Wie aus der Analyse des gut krystallisirenden Platinsalzes hervorgeht, besitzt es die erwartete Zusammensetzung $C_9 H_6 NO C_2 H_5$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.7	25.7 pCt.

Die Substanz ist in ihren Eigenschaften identisch mit dem durch Behandlung von Carbostyrilnatrium mit Jodaethyl erhaltenen Aethylcarbostyril. Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 120° wird sie glatt in $C_2 H_5 Cl$ und Carbostyril gespalten, während sie von Alkalien nur schwierig angegriffen wird. Natriumamalgam verwandelt die Verbindung in alkoholischer Lösung in einen festen Körper

[1]) Diese Berichte XIII, 2400.

von der Zusammensetzung eines Dihydroaethylcarbostyrils $C_9 H_8 NO C_2 H_5$.

	Berechnet	Gefunden
C	75.43	75.58 pCt.
H	7.45	7.44 »
N	8.00	8.11 »

Dasselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Mineralsäuren leicht löslich und krystallisirt aus Chloroform in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 199°. Von verdünnter wässeriger Salzsäure wird es schon bei 60° vollständig verseift unter Bildung eines in fast allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslichen, gegen Basen und Säuren indifferenten Körpers von hohem Schmelzpunkt.

In analoger Weise reagirt Monochlorchinolin mit einer ganzen Reihe von Alkalialkoholaten unter Bildung der entsprechenden Aether des Carbostyrils, so erhielten wir

Methylcarbostyril

durch Erhitzen von Chlorchinolin mit Natriummethylat und Methylalkohol als farbloses, angenehm nach Orangen riechendes Oel, welches bei 246—247° (uncorr.) unzersetzt siedet.

Phenylcarbostyril

wird erhalten durch Erhitzen einer Lösung von Phenolnatrium und Chlorchinolin in überschüssigem Phenol und bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt glänzende Blättchen, die sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Säuren leicht lösen, bei 68—69° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimiren.

Berechn. f. $C_9 H_6 NO C_6 H_5$		Gefunden
C	81.44	81.30 pCt.
H	4.98	5.35 »

Chlorcarbostyril.

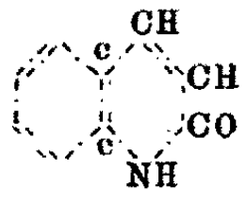
Wie zu erwarten war, besitzt auch im Dichlorchinolin ein Chloratom eine ähnliche Reaktionsfähigkeit wie in der Monochlorverbindung. Durch kurzes Erwärmen mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erhält man nach Versuchen von Hrn. Weinberg aus Dichlorchinolin ein Monochloräthylcarbostyril als farbloses, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel, das in seinen physikalischen wie chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit Aethylcarbostyril besitzt. Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 120° verwandelt es glatt in Monochlorcarbostyril, das sich in Lösungsmitteln etwas schwieriger als Carbostyril löst, in seinen übrigen Eigenschaften aber ein durchaus analoges Verhalten zeigt. Es schmilzt bei 241—242° und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. f. C_9H_6NOCl		Gefunden
C	60.17	60.09 pCt.
H	3.34	3.48 »

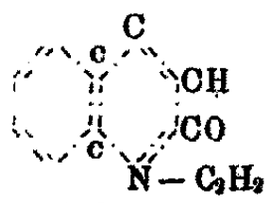
Dieselbe Verbindung bildet sich nach einer unveröffentlichten Beobachtung von A. Spiegel durch Erwärmen von Orthoamidophenylpropiolsäure mit verdünnter Salzsäure.

Die hier beschriebenen Umsetzungen des Monochlorchinolins erscheinen in hohem Grade auffallend, wenn wir für das Carbostyril die bisher angenommene Strukturformel:

I.



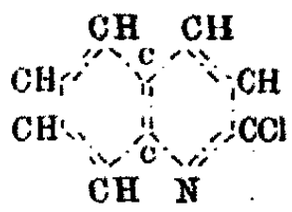
Carbostyril



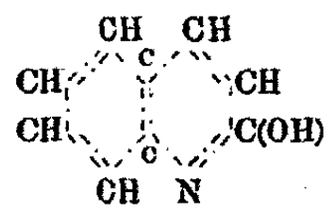
Aethylcarbostyril

beibehalten. Nach dieser muss im Carbostyrilnatrium das Metall an Stickstoff gebunden gedacht werden und daher der hieraus durch Einwirkung von Jodmethyl entstehende Aether die Gruppe $N\cdots C_2H_5$ enthalten. Andererseits ist für Monochlorchinolin kaum eine andere Formel denkbar als die folgende:

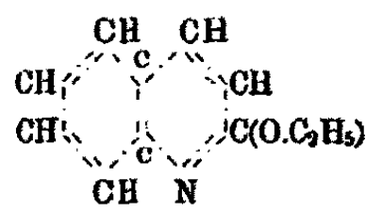
II.



Chlorchinolin



Carbostyril



Aethylcarbostyril

und man wäre daher bei der Bildung von Carbostyril aus Chlorchinolin genöthigt eine Umlagerung der Atomgruppirung $\cdots N{=}C(OH)-$ in $\cdots NH\cdots CO\cdots$ anzunehmen.

Erscheint eine solche Annahme nach unseren bisherigen Erfahrungen einigermaassen unwahrscheinlich, so wird sie es noch mehr bei der Bildung von Aethylcarbostyril aus Chlorchinolin, welche sich nach Formel I nur durch eine Wanderung der Aethylgruppe vom Sauerstoff zum Stickstoff erklären liesse. Diese Schwierigkeiten würden verschwinden, wenn wir dem Carbostyril die Formel eines Oxychinolins zuschrieben, eine Annahme, die bis jetzt nur bei der Bildung desselben aus Amidocarbostyril[1]) einige Schwierigkeiten bietet, während das ganze Verhalten und die sonstigen Bildungsweisen durchaus hiermit in Einklang stehen.

[1]) E. Fischer, diese Berichte XIV, 478.

Wir behalten uns vor, auf die Diskussion dieser Formel, welche wegen ihrer eventuellen Anwendbarkeit auf analog gebildete innere Anhydride einiges Interesse verdient, an anderer Stelle zurückzukommen. Nach derselben wäre das Carbostyril dem Kynurin an die Seite zu stellen, welches nach den Untersuchungen Kretschy's[1]) ebenfalls eine Hydroxylgruppe im Pyridinkern des Chinolins enthält und mit dem es in der That so wohl in seinem chemischen wie im physikalischen Verhalten verschiedene Analogien aufweist.

---

72. W. Will: Ueber die aus Sulfocarbanilid durch Addition von Jodalkylen entstehenden Verbindungen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXVIII; vorgetragen in der Sitzung vom 10. December 1881 vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit[2]) habe ich eine Reihe von Körpern beschrieben, welche durch Vereinigung von Alkyljodüren mit Sulfocarbanilid entstehen. Es bilden sich bei dieser Reaktion die jodwasserstoffsauren Salze von Basen, in welchen der Schwefel durch Kochen mit Bleinitrat und Alkali nicht mehr nachweisbar ist. Werden diese Basen mit Kalihydrat erwärmt oder für sich erhitzt, so wird Mercaptan abgespalten. Darnach wurde für dieselben eine ähnliche Constitution angenommen, wie sie von Wallach[3]) für die aus Natriumacetthianilid und Bromäthyl und von Bernthsen[4]) für die aus Phenylacetthiamid und Jodäthyl entstehenden Körper aufgestellt worden ist. Es sind, um der von Bernthsen[5]) vorgeschlagenen Nomenclatur zu folgen, die Aethyl- und Methyläther der Phenylimidophenylthiocarbaminsäure.

Kurz darauf hat Rathke[6]) im Wesentlichen dieselbe Methode zur Darstellung dieser Basen mitgetheilt und einige Derivate der Aethylbase näher beschrieben. Meine Angabe über die Spaltung der Methylbase bei der trocknen Destillation in Mercaptan und Carbodiphenylimid konnte derselbe für die Aethylbase nicht bestätigen. Er beobachtete eine andere, leider nicht näher beschriebene Zersetzung. Da es sehr auffallend wäre, wenn sich die Methyl- und die Aethyl-Verbindung dabei verschieden verhielten, so habe ich die trockene Destillation mit der Aethylbase

---

[1]) Monatsch. f. Chem., Februar 1881.
[2]) Diese Berichte XIV, 1485.
[3]) Diese Berichte XI, 1590.
[4]) Annal. 1879, 341.
[5]) Verhandl. d. naturhist. med. Vereins zu Heidelberg Bd. III, Heft I.
[6]) Diese Berichte XIV, 1774.

wiederholt. 20 g der Base wurden in einer Retorte, welcher ein U-Rohr mit etwas kaltem Alkohol vorgelegt war, vorsichtig erhitzt, so lange noch eine Gasentwickelung bemerkt wurde.

Die alkoholische, stark nach Mercaptan riechende Flüssigkeit wurde hierauf mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd geschüttelt und das gebildete Aethylmercaptid aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt nach mehrmaligem Umkrystallisiren 9 g Aethylmercaptid vom Schmelzpunkt 82°. (Die Theorie erfordert 12.3 g.)

Zum Ueberfluss wurde eine Schwefelbestimmung ausgeführt. Die Analyse ergab:

Berechnet für $(C_2H_5S)_2Hg$	Gefunden
19.87	19.75 pCt.

Der Rückstand in der Retorte konnte bis auf einen geringen Rest bei einer Temperatur oberhalb 230° überdestillirt werden. Nach dem Erkalten bildete das Destillat eine glasige Masse, die von einem geringen Gehalt an Schwefelverbindungen nicht befreit werden konnte und nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Mit verdünnter Salzsäure übergossen, ging die ganze Masse unter Wärmeentwickelung in Carbanilid (Schmelzpunkt 238°) über. Hiernach vollzieht sich die Zersetzung auch bei der Aethylverbindung analog wie bei der Methylverbindung nach der Gleichung:

$$C\begin{cases} NC_6H_5 \\ NC_6H_5H \\ S\cdots C_2H_5 \end{cases} = C\begin{cases} NC_6H_5 \\ \\ NC_6H_5 \end{cases} + HSC_2H_5.$$

In gleicher Weise zersetzt sich der Phenylacetimidothioäthyläther[1]) in Aethylmercaptan und Benzylcyanid nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{13}NS = C_6H_5CH_2CN + C_2H_5SH,$$

oder die aus Benzylchlorid und Thioharnstoff gewonnene Base[2]) schon beim Erwärmen im Wasserbad in Benzylmercaptan und Dicyandiamid

$$2\,.\,C_8H_{10}N_2S = C_2H_4N_4 + 2C_6H_5CH_2SH.$$

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf die Aether der Phenylimidophenylthiocarbaminsäure bei höherer Temperatur.

Wird der Methyläther im Einschlussrohr mit dem 5—6fachen Gewicht 20procentiger Schwefelsäure einige Stunden auf 160—180° erhitzt, so ist die Röhre nach dem Erkalten ganz mit einer blättrigen Krystallmasse erfüllt. Dieselbe besteht aus schwefelsaurem Anilin, das beim gelinden Erwärmen mit Wasser gelöst wird. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Schwefelwasserstoff und ein deutlicher Mercaptan-

[1]) Bernthsen, Annal. 197, 345.
[2]) Bernthsen und Klinger, diese Berichte XII, 575.

geruch ist wahrnehmbar. Im Rückstand bleibt eine ölige Substanz, die während des Erkaltens erstarrt, leicht von Alkohol gelöst wird und aus dieser Lösung durch vorsichtigen Wasserzusatz in farblosen Blättchen gefällt wird. Wie in Alkohol löst sich der Körper leicht in Aether und Benzol, ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Der Schmelzpunkt liegt bei 83—84°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für C_8H_9NSO	Gefunden
C	57.49	57.20 pCt.
H	5.39	6.50 »
O	9.58	— »
N	8.38	— »
S	19.16	19.32 »
	100.00	

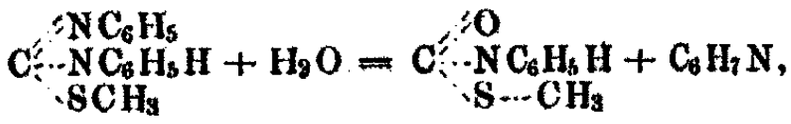
Mit Kaliumhydrat erwärmt, zerfällt der Körper in Anilin, Kohlensäure und Methylmercaptan; mit alkoholischem Ammoniak gekocht geht er unter Abspaltung von Methylmercaptan in Monophenylharnstoff (Schmelzpunkt 146°), mit Anilin gekocht in Diphenylharnstoff (Schmelzpunkt 238°) über. Von concentrirter Säure wird der Körper ohne Zersetzung gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser wieder unverändert ausgefällt.

Wie die Methylverbindung, so wird auch die Aethylverbindung durch verdünnte Schwefelsäure bei 160° zersetzt. Neben schwefelsaurem Anilin entsteht ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol leicht löslicher Körper, der aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in farblosen Nadeln gefällt wird, welche bei 73° schmelzen. Der Körper spaltet sich, mit Natronlauge erwärmt, in Aethylmercaptan, Anilin und Kohlensäure, mit Ammoniak und Anilin erhitzt, in Monophenyl resp. Diphenylharnstoff und in Aethylmercaptan.

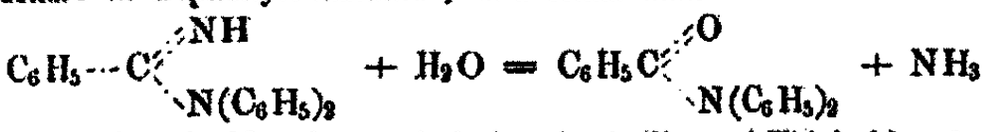
Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_9H_{11}NSO$	Gefunden
C	59.67	60.27 pCt.
H	6.07	6.20 »
S	17.67	17.93 »
N	7.74	— »
O	8.84	— »
	100.00	

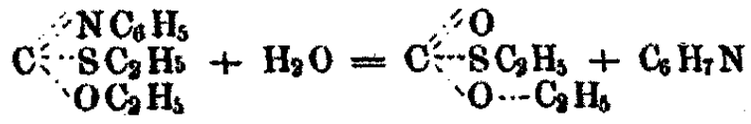
Hiernach sind die Aether der Phenylimidophenylthiocarbaminsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Abspaltung von Anilin übergegangen in die Aether der Phenylcarbaminthiosäure. Die Methylverbindung ist zersetzt worden nach der Gleichung



ganz analog, wie das Benzenylisodiphenylamidin durch Erhitzen mit Salzsäure in Diphenylbenzamid[1]) und Ammoniak



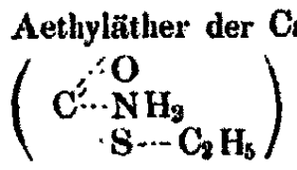
oder der Phenylsulfurethanmethyläther in Anilin und Thiokohlensäureäther[2]) nach der Gleichung

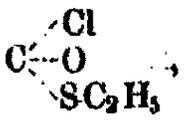


zersetzt wird.

Aether der Carbaminthiosäure[3]) und Aethylcarbaminthiosäure[4]) sind schon früher dargestellt worden. In ihren Umsetzungen zeigen sich diese Verbindungen den beschriebenen Aethern der Phenylcarbaminthiosäure ganz analog, ebenso in ihrem Verhalten gegen gewisse Salzlösungen. So geben auch die phenylirten Carbaminthiosäureäther mit Thalliumoxydulösung einen schönen, gelbrothen Niederschlag, der sich aber beim Kochen nicht schwärzt, mit Silbernitrat einen weissen; (der durch den Methyläther erzeugte wird beim Kochen gelb) mit Bleinitrat einen weissen Niederschlag, der auf Zusatz von Alkali hellgelb wird.

Salomon[5]) hat den Aethyläther der Carbaminthiosäure



aus dem halbgeschwefelten Chlorkohlensäureäther,  , durch Zusatz von Ammoniak erhalten. Ebenso vereinigt sich Anilin mit dieser Verbindung, die man leicht durch mehrtägiges Digeriren von Chlorkohlenoxyd und Mercaptan in gelinder Wärme erhält, unter deutlicher Wärmeentwickelung zu einem Gemenge von salzsaurem Anilin und einem bei 73° schmelzenden Körper, der sich in jeder Beziehung mit dem oben beschriebenen Aethyläther der Phenylcarbaminthiosäure identisch erwies.

---

[1]) Bernthsen, Annal. 192, 14.

[2]) Liebermann, Annal. 207, 154.

[3]) Conrad und Salomon, Journ. pr. Chem. [2] 10, 28. — Blankenhorn, Journ. pr. Chem. [2] 16, 374.

[4]) Hofmann, diese Berichte II, 118.

[5]) Salomon, Journ. pr. Chem. [2] 7, pag. 256.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Phenylimidophenylthiocarbaminsäureäther.

Bernthsen[1]) hat gezeigt, dass die Amidine durch Schwefelkohlenstoff im Einschlussrohr unter Abscheidung der Imidgruppe in der Form von Senföl und Bildung von Thiamiden zersetzt werden. In gleicher Weise wirkt der Schwefelkohlenstoff auf die aus Sulfocarbanilid mittelst Jodalkyl entstehenden Basen.

Wird die Methylverbindung mit Schwefelkohlenstoff einige Stunden auf 160° erhitzt, so findet sich in der Röhre eine ölige, stark nach Senföl riechende Masse, aus welcher man nach mehrfachem Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol eine in farblosen Blättchen krystallisirende Substanz erhält, deren Schmelzpunkt bei 87—88° liegt. (Die Trennung vom Senföl gelingt nur schwierig.)

Wird dieselbe mit Alkalien erhitzt, so spaltet sich Methylmercaptan ab, in der Flüssigkeit ist reichlich Anilin nachzuweisen. Mit Anilin gekocht geht sie glatt in Sulfocarbanilid (Schmelzpunkt 154°) über[2]).

Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_8H_9NS_2$	Gefunden
S	34.97	34.98 pCt.

Hiernach ist neben Phenylsenföl der Methyläther der Phenyldithiocarbaminsäure gebildet worden nach der Gleichung

$$C\begin{cases}NC_6H_5\\NC_6H_5H\\S\cdots CH_3\end{cases} + CS_2 = CSNC_6H_5 + C\begin{cases}S\\NC_6H_5H.\\SCH_3\end{cases}$$

Thalliumoxydul fällt die Lösung des Aethers weiss. Der Niederschlag wird beim Kochen schwarz. Aehnlich verhält sich der Aethyläther der Dithiocarbaminsäure[3]). In gleicher Weise wirkt der Schwefelkohlenstoff auf die Aethylverbindung, doch habe ich den Aethyläther der Dithiocarbaminsäure noch nicht rein erhalten. Derselbe ist übrigens schon früher von Hofmann[4]) durch Digestion von Aethylmercaptan mit Phenylsenföl dargestellt worden (Schmelzpunkt 56°).

---

[1]) Annal. 192, 1.

[2]) Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dass in fast allen neueren Lehrbüchern der Schmelzpunkt des Sulfocarbanilids irrthümlich bei 145° anstatt bei 154° angegeben wird.

[3]) Konrad und Salomon, Journ. pr. Chem. 10, 36.

[4]) Diese Berichte II, 120.

Phenylimidophenylthiocarbaminäthylen.

Wie ich in meiner letzten Mittheilung angeführt habe, entsteht durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Sulfocarbanilid eine Base, welche viel beständiger ist, als die Verbindungen, welche durch Addition von Jodmethyl oder Jodäthyl gebildet werden. Die Analyse zeigt, dass sich hierbei das Aethylenbromid mit Sulfocarbanilid unter Abspaltung von 2 Molekülen Bromwasserstoff vereinigt und so ein Phenylimidophenylthiocarbaminäthylen entsteht.

Man erhält das bromwasserstoffsaure Salz desselben durch Erwärmen von 1 Molekül Sulfocarbanilid mit 1 Molekül Aethylenbromid, so lange sich noch reichlich Bromwasserstoff entwickelt. Das beim Erkalten krystallinisch erstarrende Reaktionsgemisch wird mit Wasser ausgekocht, wobei sich der grösste Theil löst, und dann mit Alkali gefällt. Die freie Base wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Sie bildet mit den meisten Säuren schön krystallisirte Salze. Am leichtesten in Wasser löslich ist das salzsaure Salz, das beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung in concentrisch gruppirten Nadeln anschiesst; etwas weniger leicht löst sich das Bromid, noch weniger leicht das Jodid.

Auch das schwefelsaure Salz löst sich leicht in Wasser. Aus der stark eingeengten sauren Lösung krystallisirt in dicken Prismen ein Salz, dessen Analyse ergab:

	Berechnet für $(C_{15}H_{14}N_2S)_2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	27.84	27.95 pCt.

Salpetersäure bewirkt in den nicht zu verdünnten, wässrigen Lösungen der genannten Salze einen weissen Niederschlag. Das salpetersaure Salz zersetzt sich beim Eindampfen, wie es scheint, unter Bildung von Nitroprodukten. Chromsaures Kali erzeugt in den wässrigen Lösungen der Base einen braunen, übermangansaures Kali einen violetten, durch eintretende Oxydation sofort wieder verschwindenden Niederschlag[1]).

Die Base siedet unter geringer Zersetzung bei einer Temperatur oberhalb 300° C.

---

[1]) Durch vorsichtige Oxydation der Base mit übermangansaurem Kali hoffte ich Diphenylsulfhydantoïn zu erhalten. Es scheidet sich jedoch bei dieser Operation eine feste Verbindung ab, die, wie es scheint, keine einheitliche Substanz ist, jedenfalls sich nur schwer reinigen lässt. Bessere Resultate erhält man, wenn man den weiter unten beschriebenen Aethylenäther der Phenylcarbaminthiosäure oxydirt. Hierbei entsteht ein bei 170° schmelzender, schön krystallisirender Körper, mit dessen näherer Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird dieselbe nicht verändert.

Einwirkung von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure auf den Phenylimidophenylthiocarbaminäthylenäther bei höherer Temperatur.

Erhitzt man die Base mit dem 6—8 fachen Gewicht verdünnter Salzsäure auf etwa 200°, so scheidet sich ein Oel aus, das beim Erkalten meist erstarrt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Schwefelwasserstoff. Dabei tritt ein heftiger, unangenehmer, mercaptanähnlicher Geruch auf. In der wässrigen Lösung lässt sich die Anwesenheit von Anilin darthun. Der in Wasser unlösliche Körper ist am leichtesten zu reinigen, wenn man ihn in wenig Alkohol löst und die warme Lösung durch allmähligen Zusatz von Wasser fällt. Nach kurzer Zeit krystallisiren aus der milchig getrübten Lösung breite, glänzende, farblose Nadeln aus, welche bei 79° schmelzen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für C_9H_9NOS	Gefunden
C	60.33	60.24 pCt.
H	5.03	5.92 »
S	17.88	18.01 »
N	7.82	8.06 »
O	8.94	— »
	100.00	

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. In concentrirten Säuren, auch in concentrirter Salpetersäure löst er sich auf und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Durch Kochen mit alkoholischem Kali oder Ammoniak wird er nicht angegriffen. Bei dem Erhitzen für sich destillirt er unzersetzt. Seine Lösung wird durch Thalliumoxydul nicht gefällt.

Die neue Verbindung ist der Aethylenäther der Phenylcarbaminthiosäure und aus der Aethylenbase in gleicher Weise entstanden, wie die oben beschriebenen Methyl- und Aethyl-Aether aus den entsprechenden Basen. Die Bildung desselben ist ganz analog der Bildung des Phenylsenfölglycolids aus Lange's Diphenylsulfhydantoïn durch Kochen mit Salzsäure.

$$\underset{\text{Diphenylsulfhydantoïn.}}{C_{15}H_{12}N_2SO} + H_2O + HCl = C_6H_7N \,.\, HCl + \underset{\text{Senfölglycolid.}}{C_9H_7NSO_2}$$

$$\underset{\text{Phenylimidophenylthiocarbaminäthylen.}}{C_{15}H_{14}N_2S} + H_2O + HCl = C_6H_7N \,.\, HCl + \underset{\text{Aethylenäther der Phenylcarbaminthiosäure.}}{C_9H_9NSO}$$

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Aethylenbase bei 200°.

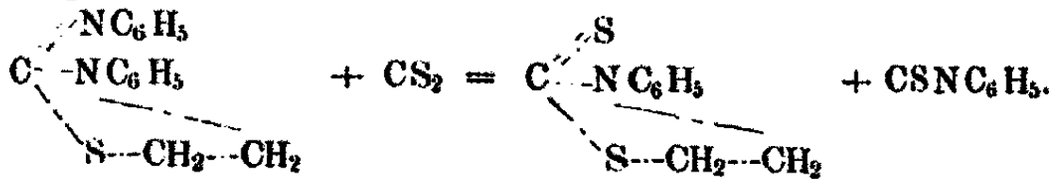
Auch hier wirkt der Schwefelkohlenstoff ebenso, wie dies oben für die Methylverbindung beschrieben worden ist. Gleiche Moleküle werden im zugeschlossenen Rohr 3 Stunden auf 200° erhitzt. Im Rohr ist eine ölige, stark nach Phenylsenföl riechende Flüssigkeit. Die etwa noch unveränderte Base wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und aus dem Rückstand das Senföl mit Wasserdämpfen verjagt. In dem Kolben bleibt eine körnige, braune Krystallmasse zurück, welche unter Zusatz von Thierkohle mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Doch ist der Körper nur schwierig von einer kleinen Menge noch anhaftenden Farbstoffs zu befreien.

Im reinem Zustand bildet er spiessige Krystalle, welche bei 134° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in kaltem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, wenig löslich in heissem Wasser und Alkohol, leichter in heissem Alkohol oder Aether. Die Verbindung kann unter geringer Zersetzung destillirt werden.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_9H_9NS_2$	Gefunden
C	55.38	55.70 pCt.
H	4.62	4.98 »
S	32.82	32.79 »
N	7.18	— »
	100.00	

Hiernach ist bei der Reaktion neben Phenylsenföl der Aethylenäther der phenylirten Dithiocarbaminsäure entstanden nach der Gleichung:



Durch Kochen mit Alkali und Bleinitrat wird der Körper nur wenig verändert, erst nach sehr langem Kochen bildet sich etwas Schwefelblei. Fügt man dagegen etwas Natriumamalgam hinzu, so tritt sofort die Zersetzung unter Abscheidung von Bleisulfid ein. Auch Zinn und Salzsäure wirken beim Erwärmen auf den Aether ein unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und einer noch nicht näher untersuchten öligen Base.

Durch Oxydationsmittel wird der Körper leicht angegriffen. Ganz verdünnte Salpetersäure schon wirkt bei mässigem Erwärmen darauf ein. Der Körper schmilzt und nach Beendigung der Reaktion krystallisirt beim Erkalten eine Substanz aus, die bei 79° schmilzt und als der schon oben beschriebene Aethylenäther der Phenylcarbamin-

thiosäure erkannt wurde. Eine Schwefelabscheidung wird dabei nicht bemerkt. Im Filtrat findet sich Schwefelsäure.

Etwas concentrirtere Säure wirkt zugleich nitrirend. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure wurde ein Mononitroprodukt, Schmelzpunkt 170—171°, erhalten.

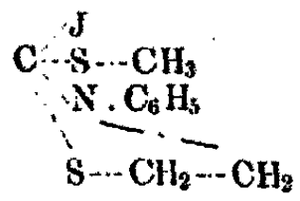
Um aus dem Phenyldithiocarbaminsäureäther den Phenylcarbaminthioäther zu erhalten, wendet man daher besser chromsaures Kali und Schwefelsäure als Oxydationsmittel an.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Phenyldithiocarbaminsäureäthers gegen Jodmethyl. Gerade wie sich die Sulfoharnstoffe mit Alkylhalogenen vereinigen, so verbindet sich auch schon in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen ein Molekül Jodmethyl mit dem Aether und bildet damit eine schön krystallisirende, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindung, die bei 149° schmilzt.

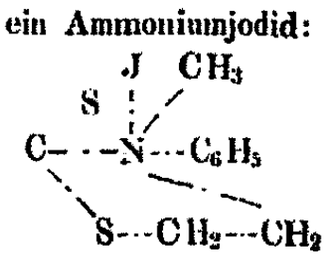
Eine Jodbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_9 . H_9 NS_2, JCH_3$	Gefunden
J	37.68	37.5 pCt.

In diesem Falle aber kann sich kein jodwasserstoffsaures Salz mehr gebildet haben. Es kann hier nicht, wie das beim Sulfoharnstoff, wenn man dessen Constitution als $C\begin{cases} NC_6H_5H \\ NC_6H_5 \\ SH \end{cases}$ annimmt, möglich ist, mittelst Jodmethyl durch den Austausch des Wasserstoffatoms gegen Methyl die neue Base gebildet werden. Es muss hier entweder, wie das schon von Wallach[1]) für die Addition von Bromäthyl zu Thiacetanilid angenommen wurde, die doppelte Bindung des Schwefels gelöst werden, indem die Verbindung:



entsteht, oder es könnte, wie dies bei den Ammoniumverbindungen der Fall ist, der Stickstoff unter dem Einfluss des Jodmethyls fünfwerthig geworden und ein Ammoniumjodid:

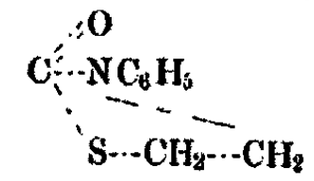


entstanden sein.

---

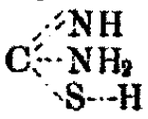
[1]) Diese Berichte XI, 1594.

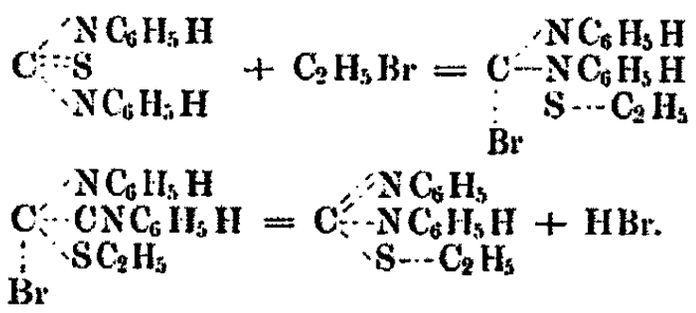
Die Umsetzungen des Körpers zeigen, dass die erstere Auffassung die richtige ist. Bei allen Zersetzungen tritt Mercaptan auf; die Methylgruppe spaltet sich demnach stets in Verbindung mit dem Schwefel ab. Der Körper geht, wenn er mit Silberoxyd geschüttelt wird, sofort in den oben beschriebenen Phenylcarbaminthioäthylenäther,



(Schmelz. 79°), über, beim Digeriren mit Kaliumhydroxyd bildet sich unter Mercaptanentwickelung Jodkalium und derselbe Aether. Wird die Substanz mit Anilin zusammengebracht, so entsteht ganz glatt Mercaptan, jodwasserstoffsaures Anilin und die ursprüngliche Base (Schmelzp. 136°), welche aus Sulfocarbanilid mittels Aethylenbromid gewonnen wurde.

Wird die Jodverbindung anstatt mit Anilin mit anderen Alkylaminen versetzt, so treten die betreffenden Imidreste an den Kohlenstoff. und es entstehen eine Reihe von homologen Imidocarbaminthioäthern (bei Anwendung von Methylamin und Aethylamin flüssige Basen), über welche ich nächstens Näheres mitzutheilen gedenke.

Was die Frage der Constitution der Sulfoharnstoffe anlangt, für welche von verschiedenen Seiten, unter Berücksichtigung der Löslichkeit derselben in Alkalien, sowie der Bildung der halogenwasserstoffsauren Salze von leicht Mercaptan abspaltenden Basen unter dem Einfluss von Alkylhaloïden, eine von den Oxyharnstoffen verschiedene Constitution  als wahrscheinlich angenommen wird, so scheint mir doch die Annahme richtiger, dass der Schwefel in doppelter Bindung vorhanden ist und die Bildung der Basen nach der Addition durch darauffolgende Abspaltung von Bromwasserstoff vor sich geht.



und

Jedenfalls geht aus der oben geschilderten Reaktion hervor, dass die doppelte Bindung des Schwefels durch Anlagerung von Methyljodid leicht gelöst wird, auch in Verbindungen, in welchen ein Schwefelwasserstoffrest nicht angenommen werden kann. Im Uebrigen

liegen, wie mir scheint, die Verhältnisse für die Thio- und Oxyharnstoffe genau so, wie für die Thio- und Oxamide, und wer die Constitution der letzteren als eine analoge annimmt, muss dies wohl auch für die ersteren.

Das Studium der Sulfoharnstoffe der Toluidinreihe mit Rücksicht auf ihr Verhalten gegen Jodalkyle habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Bielschowski unternommen und hoffe darüber in Kürze Weiteres mittheilen zu können.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Bemerkungen über die Zersetzung der Metallformiate bei Gegenwart von Wasser von Berthelot (*Compt. rend.* **93**, 1051). Verfasser commentirt die interessanten Versuche von Riban (vgl. die betr. Referate) vom Standpunkt der Thermochemie. Seine Betrachtungen ergeben, dass alle die von Riban studirten Zersetzungen der Ameisensäure und ihrer Salze unter Wärmeentwickelung (exothermisch) vor sich gehen. Horstmann.

Ueber die Verbrennungstemperatur und die Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes von Mallard und Le Chatelier (*Compt. rend.* **93**, 1076). Weitere sehr kühne Schlussfolgerungen aus den schon erwähnten Beobachtungen derselben Verfasser (vgl. *das Ref. in dem vorangehenden Heft dieser Berichte*). Bei dem Wasserdampf sei bis zu der Verbrennungstemperatur des Wasserstoffknallgases in geschlossenem Raume, die zu 3480° geschätzt wird, keine erhebliche Dissociation wahrzunehmen. Auch die Kohlensäure zeige bis gegen 2000° keine Spuren der Zersetzung, bei der Verbrennungstemperatur des Kohlenoxydknallgases, die gleich 3200° angenommen wird, seien etwa 30 pCt. Kohlensäure dissociirt. Horstmann.

Calorimetrische Studien: I. Ueber die Wechselwirkung neutraler Salze von W. Ostwald (*Journ. pr. Chem.* N. F. **25**, 1). Verfasser untersucht die Lösungswärme von Gemischen fester Salze vor und nach dem Zusammenschmelzen, in der Absicht, über die Wechselwirkung der Salze im geschmolzenen Zustande Aufschluss zu erhalten. Das Schmelzen ändert die Lösungswärme der einzelnen untersuchten Salze nicht. Wenn also durch das Zusammenschmelzen zweier Salze eine Aenderung der Lösungswärme bewirkt wird, so muss dieselbe von einer Wechselwirkung der geschmolzenen Salze bedingt sein. Die Versuche ergaben aber eine solche Aenderung mehrfach auch bei Salzgemischen, in welchen eine chemische Um-

setzung nicht möglich ist, z. B. bei Gemischen von Kalium- und Natriumcarbonat oder von Natriumcarbonat und Sulfat. Bei den genannten Mischungen ist die Aenderung der Lösungswärme dauernd und wird vermuthlich durch Bildung von Doppelsalzen zu erklären sein. Bei anderen Mischungen beobachtet man eine solche Aenderung nur vorübergehend; sie verschwindet nach kürzerer oder längerer Zeit wieder, z. B. bei Chlornatrium und Natriumsulfat. Bei noch anderen Mischungen ist keine Aenderung zu bemerken, z. B. bei Chlornatrium und Chlorkalium. Zur Untersuchung der chemischen Wechselwirkung eignen sich nur solche Salzgemische, bei welchen andere Ursachen die Lösungswärme nicht verändern. Dies ist der Fall, wie Verfasser aus seinen Versuchen schliesst, wenn eines der Salze ein Chlorid ist. Ausserdem sind noch solche Combinationen zu verwerthen, die ein unlösliches Salz, dessen Lösungswärme constant gleich Null zu setzen ist, bilden.

Von den Versuchen über Wechselzersetzung sei folgender als Beispiel angeführt: 1.835 g einer Mischung aus äquivalenten Mengen Baryumsulfat und Kaliumcarbonat löste sich vor dem Schmelzen unter Entwickelung von +6.26 Cal.; nach dem Schmelzen betrug die Lösungswärme —5.21 Cal. (gleich nach dem Schmelzen etwas weniger, aber nach 7 Monaten ebensoviel als nach 7 Tagen). Dieselbe Menge der entsprechenden Mischung aus Baryumcarbonat und Kaliumsulfat gab als Lösungswärme vor dem Schmelzen —6.46 Cal. und nach dem Schmelzen —5.46 Cal. Die letztere Zahl differirt von der Lösungswärme des ersten Gemisches nach dem Schmelzen nicht viel mehr als die Beobachtungsfehler betragen können. Daraus folgt, dass sich durch die Umsetzung im geschmolzenen Zustande aus den entgegengesetzten Anfangszuständen nahezu derselbe Endzustand hergestellt hat. Es muss sich im ersten Falle ein grosser Theil des Baryumsulfates in Carbonat, im zweiten Falle ein kleinerer Theil des Baryumcarbonats in Sulfat umgewandelt haben, da sich die Lösungswärme der Schmelze (—5.22 resp. 5.46 Cal.) bedeutend mehr der Lösungswärme des Gemisches aus Baryumcarbonat und Kaliumsulfat (—6.46 Cal.) als derjenigen des Gemisches aus Baryumsulfat und Kaliumcarbonat (+6.26 Cal.) nähert. Man kann aus den angegebenen Zahlen den Betrag der Umsetzung berechnen. Die vollständige Umsetzung des Baryumsulfats in Carbonat würde die Lösungswärme von +6.26 Cal. auf —6.46 Cal., also um 12.72 Cal. herabgesetzt haben. Durch das Schmelzen erniedrigt sich die Lösungswärme von +6.26 auf —5.21, d. h. um 11.47 Cal. Die Umsetzung erstreckt sich demnach über 11.47/12.72, d. h. über 90.2 pCt. der ganzen Masse. — Dass bei dem Zusammenschmelzen von Baryumsulfat mit Kaliumcarbonat eine Umsetzung vor sich geht, wie diese Versuche sie anzeigen, ist bekannt. Durch Auslaugen der Schmelzen und Titriren der Lösung

konnte der Betrag derselben auch analytisch festgestellt werden und das Resultat stimmte befriedigend mit dem obigen überein. — In der durch das Beispiel verdeutlichten Weise wurde noch untersucht die Einwirkung von Natriumcarbonat, Chlornatrium und Chlorkalium auf Baryumsulfat, und die Wechselwirkung der Chloride, Sulfate und Carbonate von Kalium und Natrium. Die Versuche sollen im ganzen nur orientirende sein. Als allgemeineres Resultat führt Verfasser an, dass sich stets diejenigen Salze in grösserer Menge bilden, welche die grössere Bildungswärme haben. Dies ist im Einklang mit einer vielbestätigten Erfahrung. »Es wiederspricht aber durchaus der sehr verfehlten Form, die Berthelot in seinem dritten Princip« (der grössten Arbeit) »dieser Erfahrung gegeben hat. Diesem Princip zufolge sollte sich die Verbindung mit grösserer Bildungswärme ausschliesslich bilden, und chemisches Gleichgewicht könnte sich nur in Ausnahmefällen herstellen, wo die reagirenden Stoffe theilweise dissociirt sind. Das heisst aber nichts anders als den ganzen Fortschritt über die starre Bergmann'sche Affinitätslehre, den wir Berthelot's genialem Landmanne, C. L Berthollet, verdanken, annulliren.« Horstmann.

Ueber die Einwirkung von Oxyden auf Salze. IV. Kaliumchlorat und Eisenoxyd von Edm. J. Mills und G. Donald (*Chem. societ.* 1882, 18—24). (Vergl. *diese Berichte* XIV, 283.) Bei Untersuchung der Wirkung, welche Eisenoxyd auf die Zersetzung des chlorsauren Kalis bei 195° ausübt, fand sich, dass mit der Menge des Eisenoxyds die Menge des entwickelten Sauerstoffs in der Zeiteinheit anfänglich sehr schnell, bei grösserem Zusatz langsam wächst. Bei kleinen Mengen Eisenoxyd werden auf 3 Fe_2O_3 O_{10} entwickelt. Ueberhaupt lässt sich die chemische Wirkung des Eisenoxyds auf das Kaliumchlorat nach den ausgeführten Versuchen berechnen nach der Formel $E = \frac{\alpha x y}{x r + y r}$, in welcher E die chemische Wirkung des ausgetriebenen Sauerstoffs, x und y die Mengen des angewendeten Oxydes und Kaliumchlorats, xr und yr die Rückstände nach erfolgter Erhitzung und α ein »Factor der chemischen Wirkung« ist, welcher von den Bedingungen abhängt unter denen die Zersetzung stattfindet. Aehnlich wurde das Verhalten von Mangansuperoxyd dem Kaliumchlorat gegenüber gefunden; nur bei Anwendung sehr kleiner Mengen des ersteren fanden Unregelmässigkeiten im Betrage des entwickelten Sauerstoffs statt (E. J. Mills und F. Stevenson, S. 23). Nach den erhaltenen Resultaten, welche zeigen, dass sich die Wirkungen der Oxyde auf Salze überhaupt in Zahlen ausdrücken lassen, hält Herr Mills es für ungerechtfertigt, die Wirkung der Oxyde auf das Kaliumchlorat als eine »katalytische« zu bezeichnen. Myliu».

Ueber die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten von W. Alexejew (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 560). Nachdem Verfasser sich überzeugt hatte, dass der Druck nur einen sehr geringen Einfluss auf die gegenseitige Löslichkeit zweier Flüssigkeiten ausübt, setzte er seine Versuche bei verschiedener Temperatur fort. Es erwies sich, dass Isobutylalkohol bei 116—123° mit Wasser mischbar wird; Kresol aus dem Steinkohlentheer bei 118—119°; Anilin bei 114°.

Jawein.

Anorganische Chemie.

Einige neue Verbindungen des Platins von F. W. Clarke und Mary E. Owens (*Amer. Chem. Journ.* 3, 350). Beim Vermischen kalter alkoholischer Lösungen von Platinchlorid und cyansaurem Kali entsteht ein blassgelber, in Wasser löslicher Niederschlag, der beim Erhitzen theilweise Zersetzung erfährt unter Ausscheidung metallischen Platins. Nach der Analyse — ohne Stickstoffbestimmung — kommt ihm die Formel zu $K_2PtCl_5(CNO).H_2O$. Andere nicht näher untersuchte Körper entstehen bei Einwirkung von cyansaurem Kali auf das Magnus'sche Salz. — Chlorstrychninplatinkalium gab mit Schwefelcyankalium nach kurzem Sieden eine blutrothe Lösung, aus welcher beim Erkalten ein glänzend rother, krystallinischer Niederschlag: $2(C_{21}H_{22}N_2O_2)H_2PtCy_6S_6$, sich abschied.

Schertel.

Ueber einige Salze von Chrom und Quecksilber von F. W. Clarke und David Stern (*Amer. Chem. Journ.* 3, 351). Die Verfasser untersuchten das von Darby beschriebene Doppelsalz, $(NH_4)_2.Cr_2O_7.HgCl_2.H_2O$. Das von Richmond und Abel bei der Darstellung desselben aus der Mutterlauge erhaltene Salz, $3(NH_4)_2.Cr_2O_7.HgCl_2$, konnte nicht gefunden werden. Versetzt man die kalte Lösung mit kaustischem Alkali, so erhält man das basische Salz Geuther's: $7HgO.2CrO_3$; Boraxlösung fällt das basische Salz: $4HgO.CrO_3$ (von Millon beschrieben), phosphorsaures Natron eine Verbindung, welcher vielleicht die Formel $6HgO.CrO_3$ zukommt.

Schertel.

Untersuchungen über die zusammengesetzten anorganischen Säuren von Wolcott Gibbs (*Amer. Chem. Journ.* 3, 317). Phosphormolybdänsaure Salze entstehen immer, wenn Phosphorsäure oder lösliche Phosphate mit molybdänsauren Salzen gelöst, oder unlösliche Salze beider Säuren mit verdünnter Säure behandelt werden. Durch vorsichtiges Erhitzen können dieselben wasserfrei erhalten werden; doch wird selbst aus Salzen mit fixen Alkalien öfters Molybdänsäure

verflüchtigt. Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung eines phosphormolybdänsauren Salzes geleitet lässt Schwefelmolybdän entstehen; phosphorwolframsaure Salze werden unter diesen Umständen nicht zersetzt. — Die nach Debray (*Bull. soc. chim.* 2, 402) durch Kochen des phosphormolybdänsauren Ammoniaks mit Königswasser dargestellte Phosphormolybdänsäure bildet grosse, glänzende, gelbe, oktaëdrische Krystalle, für welche der Verfasser die Formel $24\,MoO_3 . P_2O_5 . 6\,H_2O + 55\,aq$ aufstellt, entsprechend den von Finkener (*diese Berichte* XI, 1638) erhaltenen Resultaten, während Debray $20\,MoO_3$ auf $1\,P_2O_5$ annimmt. Entgegen der Behauptung Finkener's, dass die verschiedenen mehr oder weniger sauren Salze von Phosphormolybdänsäure mit Kalium oder Ammonium stets $24\,MoO_3$ auf $1\,P_2O_5$ aufweisen, erhielt der Verfasser bei verschiedenen Darstellungen Salze mit 20, 22, 24 At. MoO_3 auf $1\,P_2O_5$; die Bedingungen, unter welchen jede dieser Säuren entsteht, konnten nicht ermittelt werden. Es werden beschrieben: Säure mit $24\,MoO_3$, Ammoniaksalz: $48\,MoO_3 . 2\,P_2O_5 . 5(NH_4)_2O . 17\,H_2O = 24\,MoO_3 . P_2O_5 . 3(NH_4)_2O + 24\,MoO_3 . P_2O_5 . 2(NH_4)_2O . H_2O + 16\,aq$; Kalisalz: $24\,MoO_3 . P_2O_5 . 2\,K_2O . H_2O + 3\,aq$. — Säure mit $22\,MoO_3$ (siehe Rammelsberg, *diese Berichte* X, 1776), Ammoniaksalz: $22\,MoO_3 . P_2O_5 . 3(NH_4)_2O + 9\,aq$, dem oben angeführten Ammoniaksalze ganz ähnlich; Kalisalz: $44\,MoO_3 . 2\,P_2O_5 . 5\,K_2O . H_2O + 21\,aq = 22\,MoO_3 . P_2O_5 . 3\,K_2O + 22\,MoO_3 . 2\,K_2O . H_2O + 21\,aq$. — Säure mit $20\,MoO_3$, Ammoniaksalz: $60\,MoO_3 . 3\,P_2O_5 . 8(NH_4)_2O . H_2O + 11\,aq$. — Säure mit $18\,MoO_3$, von welcher Finkener ein Natronsalz beschreibt, wurde vom Verfasser nicht aufgefunden; dagegen ein Ammoniaksalz mit $16\,MoO_3$, welches einen weissen krystallinischen Niederschlag bildet, in heissem Wasser unter Zersetzung löslich ist und die Formel $16\,MoO_3 . P_2O_5 . 3(NH_4)_2O + 14\,aq$ besitzt. — Von der Säure mit $24\,MoO_3$ wurde auch das Krokeokobaltsalz, $24\,MoO_3 . P_2O_5 . [Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4O] . 2\,H_2O + 21\,aq$, dargestellt, indem die saure Lösung von molybdänsaurem Ammon und phosphorsaurem Natron mit Krokeokobaltchlorid versetzt wurde. Es entsteht ein schön gelber, krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser zu einer orangefarbenen, stark sauren Flüssigkeit. — Zur Analyse der beschriebenen Säuren wurden dieselben aus kochender saurer Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul unter Zusatz von Quecksilberoxyd gefällt. Wegen Flüchtigkeit der Molybdänsäure wurde das Filter mit den Quecksilbersalzen im Platintiegel vorsichtig bis zur Verbrennung des Papiers erhitzt, zu dem Salzrückstande eine genau gewogene Menge fein gepulvertes, normales, wolframsaures Natron gegeben, mittels gewogenen Platindrahts sorgfältig gemischt und zuerst in einer kleinen Eisenschale, dann über direkter Flamme bis zum klaren Fliessen erhitzt.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von metallischem Blei auf wässrige Bleinitratlösungen von N. v. Lorenz (*Monatsh. für Chem.* 2, 810 bis 841). Verfasser hat die von verschiedenen Chemikern studirte Reaktion zwischen Blei und Bleinitrat von Neuem einer eingehenden Untersuchung unterworfen und nicht weniger als 14 Salze, welche hierbei je nach den Versuchsbedingungen entstehen sollen, beschrieben. Erwärmt man eine Lösung von Bleinitrat in 20 Theilen Wasser mit 1 Atom Blei auf 60 — 70° 40 Minuten lang, so scheidet sich aus der heiss filtrirten Lösung basisches Bleinitrat, $Pb(NO_3)OH$, in farblosen Blättchen ab. Dauert die Digestion etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde, so scheiden sich beim Erkalten gelblich weisse Nadeln derselben Zusammensetzung aus. Bei $2\frac{1}{2}$stündiger Digestion erhält man das Salz $2Pb(NO_3)OH + Pb(NO_2)OH + \frac{1}{3}H_2O$ in hellgelben, schief rhombischen Tafeln, endlich nach sechsstündiger Digestion, wo alles Blei gelöst ist, das Salz $Pb(NO_3)OH + Pb(NO_2)OH + \frac{2}{3}H_2O$ in citronengelben, sechsseitigen Tafeln. Wird dagegen wenig mehr als 1 Atom Blei auf 1 Mol. Bleinitrat angewendet, so soll das Salz $6Pb(NO_3)OH + 7Pb(NO_2)OH + 4H_2O$ entstehen. Wendet man auf jedes Molekül $Pb(NO_3)_2$ 1 bis $1\frac{1}{4}$ Atome Blei an, so erhält man je nach der Menge des Bleis die vier verschiedenen Salze $3Pb(NO_3)OH + 5Pb(NO_2)OH + H_2O$, oder $Pb(NO_3)OH + 2Pb(NO_2)OH + \frac{1}{3}H_2O$, oder $Pb(NO_3)OH + 3Pb(NO_2)OH + \frac{1}{3}H_2O$, oder $Pb(NO_3)OH + 4Pb(NO_2)OH$, von denen nach Ansicht des Verfassers die beiden mittleren möglicher Weise Gemenge sind; bei Anwendung von $1\frac{1}{2}$ Atomen Blei das Salz $Pb(NO_3)OH + 5Pb(NO_2)OH$, von $1\frac{3}{4}$ At. Pb das Salz $4Pb(NO_3)OH + 6Pb(NO_2)OH + 5PbO + Pb(OH)_2$, von 2 At. Pb das Salz $Pb(NO_3)OH + 2Pb(NO_2)OH + 2PbO + \frac{1}{2}H_2O$ und bei grösserer Verdünnung das Salz $Pb(NO_2)_2 + 2PbO$, endlich bei Anwendung von mehr als 2 At. Blei das Salz $Pb(NO_2)OH + PbO$. Pinner.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen von S. M. Jörgensen (*Journ. pr. Chem.* [2] 25, 83; siehe *diese Berichte* XII, 1727 und 2019; O. Christensen, *diese Berichte* XIV, 251, 253, 2220). II. Bromopurpureochromsalze. Das Bromopurpureochrombromid wird aus dem Roseochromhydrat erhalten durch schwaches Uebersättigen mit Bromwasserstoffsäure und freiwilliges Verdunsten auf kleines Volum, Uebersättigen der concentrirten Flüssigkeit mit gleichem Volum concentrirter Bromwasserstoffsäure und heftigem Aufkochen, wobei das feste Purpureosalz als violettrothes Krystallpulver sich abscheidet. Dasselbe wird mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und schliesslich mit Weingeist reingewaschen. — Auch geht das Roseochrombromid, wenn es bei 100° getrocknet wird, unter Verlust des Krystallwassers in die berechnete Menge Bromobromid über. Die von Christensen (*diese Berichte* XIV, 253) angegebene Darstellung von Chloropurpureochromsalzen liefert Verbindungen, welche vier ver-

schiedenen, neuen Reihen angehören und alle beim Erwärmen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure in Bromopurpureosalze übergehen. Bromopurpureochrombromid ist ein violettrothes, wasserfreies Krystallpulver (Oktaëder), dem Chlorochloride sehr ähnlich, doch schwerer löslich, aber leichter zersetzbar. Die schwach angesäuerten Lösungen gehen leicht in Roseosalze über; gleiche Verwandlung tritt ein beim Erwärmen mit verdünntem Ammoniak. — Gegen die charakteristischen Fällungsmittel verhält sich das Bromobromid (besser wählt man das leichter lösliche Bromochlorid) wie das Chloropurpureochromchlorid (*diese Berichte* XII, 2019); die Niederschläge sind nach Farbe und Form übereinstimmend. Mit Silberoxyd und Wasser liefert es, abweichend von dem Chlorochloride, sofort Roseohydrat; ebenso mit Silbercarbonat. Durch Schütteln mit Chlorsilber und Wasser geht es in Bromopurpureochlorid über. — Bromopurpureochromplatinbromid, $Br_2[Cr_2, 10NH_3].2PtBr_6$. — Bromopurpureochromchlorid, $Br_2[Br_2, 10NH_3].Cl_4$, durch Lösen des Bromides auf dem Filter in kaltem, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser und Einträufeln in kalte, überschüssige, halbverdünnte Salzsäure erhalten; violettrother Niederschlag mikroskopischer Oktaëder, leichter löslich in Wasser und daher reaktionsfähiger als das Bromid. — Ausser durch die völlige Analogie mit dem Chlorochloride in der Darstellung und dem Verhalten gegen Fällungsmittel erweist sich das Bromochlorid noch dadurch als Purpureosalz, dass es mit nicht hinreichender Menge Silbernitrat bromfreies Chlorsilber, nach Fällung mit Ueberschuss von Silbernitrat aber eine opalisirende Lösung giebt, welche mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure gekocht, einen Niederschlag von chlorfreiem Bromsilber liefert. — Bromopurpureochromnitrat, $Br_2[Cr_2, 10NH_3].4NO_3$, durch Einträufeln des kalt gelösten Bromobromides in 1 Volum verdünnter Salpetersäure als schön violettrother Niederschlag mikroskopischer Oktaëder erhalten; leichter als das Bromid, schwerer als das Chlorid löslich; mit Silbernitrat eine opalisirende Lösung liefernd, welche erst durch Kochen Bromsilber absetzt. — Bromopurpureochromchromat, $Br_2.[Cr_2.10NH_3]2CrO_4$; ziegelbrauner, körniger Niederschlag, beim Erhitzen Feuererscheinung zeigend.

III. Ueber Jodopurpureochromsalze. Wird Roseochromjodid stark und anhaltend mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gekocht, so entsteht ein violettes, in der Säure unlösliches Krystallpulver des Jodojodides; am sichersten jedoch entsteht dieses durch Erhitzen des reinen Roseochromjodids auf 110°. Zur Darstellung der übrigen Jodopurpureochromsalze verwandelt man das Jodid in das leichter lösliche Jodochlorid durch Anreiben mit halbverdünnter Salzsäure, Filtriren, Waschen mit Salzsäure und Weingeist. Die Lösung des Jodochlorides in kaltem Wasser muss bei künstlichem Lichte erfolgen

und geschieht die Gewinnung der übrigen Jodosalze nach der beschriebenen Fällungsmethode. Jodopurpureochromjodid, $J_2 . [Cr_2 . 10NH_3] . J_4$, blauviolettes, in Wasser schwer lösliches Krystallpulver. — Jodopurpureochromchlorid, $J_2 . [Cr_2 . 10NH_3] . Cl_4$, dem vorigen ähnlich, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, mit violettrother bis carmoisinrother Farbe; bei kurzem Stehen der Lösung in Roseosalz übergehend. — Das Nitrat ist ein schön violettrothes Krystallpulver. — Jodopurpureochromplatinchlorid, $J_2 . [Cr_2, 10NH_3] . 2PtCl_6$, ist nur aus der ganz reinen und ganz frisch bereiteten Jodochloridlösung zu erhalten und muss sofort filtrirt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. — Mit den übrigen, bei dem Chloropurpureochromchlorid erwähnten Fällungsmitteln giebt das Jodochlorid ähnliche Niederschläge. — Verfasser weist darauf hin, dass in der Kobaltreihe die Darstellung von Jodopurpureosalzen ebenso wenig gelungen sei wie die von Co_2J_6. Die Jodopurpureosalze des Chroms zeigen den Charakter von Perjodiden nicht, welchen der Verfasser (*Journ. pr. Chem.* [2] 15, 424) an den Jodoplatindiammoniumsalzen von Cleve nachgewiesen hat. Es müssen daher die intraradicalen Jodatome in verschiedener Weise gebunden sein, wie:

$$\begin{matrix} J \\ J \end{matrix}\!>\![Cr_2 . 10NH_3] . J_4 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} J \\ \| \\ J \end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix} NH_3 . NH_3J \\ NH_3 . NH_3J \end{matrix}.$$

Schertel.

Organische Chemie.

Geschwindigkeit der Verseifung von Essigäther von R. B. Warder (*Amer. chem. journ.* 8, 340—350). Ist eine etwas ausführlichere Besprechung des bereits in *diesen Berichten* (XIV, 1361—1365) Mitgetheilten. Gabriel.

Ueber einige Derivate der Pyroschleimsäure von G. L. Ciamician und M. Dennstedt (*Gazz. chim.* 1881, 332—336, s. *diese Berichte* XIV, 1475).

Ueber ein neues (drittes) Homologes des Pyrrols im Dippel'schen Oel von denselben (*Gazz. chim.* 1881, 336—341 s. *diese Berichte* XIV, 1338).

Ueber das Dysallyläthylcarbinol von A. Smirensky (*Journ. pr. Chem.* N. F. 25, 59—61, s. *diese Berichte* XIV, 2688).

Ueber das Produkt der Reduktion von Succinylchlorid und über normale γ-Oxybuttersäure von Al. Saytzeff (*Journ. pr. Chem.* N. F. 25, 61—72, s. *diese Berichte* XIV, 2687).

Ueber Citrakonsäure- und Mesakonsäureäther und über Maleïnsäure und Fumarsäure von W. H. Perkin (*Chem. societ.* 1881, I, 554, s. *diese Berichte* XIV, 2540).

Derivate und Zersetzungsprodukte der Schleimsäure und Dehydroschleimsäure von A. Klinkhardt (*Journ. pr. Chem.* N. F. **25**, 41). Die Dehydroschleimsäure wurde durch Erhitzen von Schleimsäure mit einem Gemisch von concentrirter Salzsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 140—150° dargestellt. Nach dem Auskochen mit Wasser, wobei mit den Dämpfen wenig Diphenylenoxyd entwich, wurde die Säure durch successives Ueberführen in das Ammoniak- und Barytsalz und Wiederabscheiden durch Salzsäure gereinigt. Eine, von anderen Säuren freie, Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine Gallerte. Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid geht die Dehydroschleimsäure in ihr, bei 80° schmelzendes und bei wenig höherer Temperatur in Nadeln sublimirendes Chlorid über, $C_4H_2O(COCl)_2$. Letzteres wird in ätherischer Lösung durch trockenes Ammoniakgas in das Amid verwandelt. Das Dehydroschleimsäureamid krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt noch nicht bei 240°. Durch Erhitzen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak entsteht nicht das Amid, sondern nur der Aethylester der Dehydroschleimsäure. Bromwasser, zu einer heissen, wässrigen Lösung der Säure gesetzt, so lange bis keine Entfärbung mehr stattfindet, bildet Fumarsäure unter Abspaltung von Kohlensäure. Durch gelindes Erwärmen der Dehydroschleimsäure mit 10 Theilen Salpetersäurehydrat und 1 Theil Schwefelsäure entsteht die aus heissem Wasser in hellgelben, rectangulären Tafeln krystallisirende, bis 183° schmelzende, Nitropyroschleimsäure, $C_4 . NO_2 . H_2 . CO_2H$. Der Aethylester, durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung dargestellt, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 101°; er zerfällt mit heissem Wasser in die Nitrosäure und Alkohol. Bei der Behandlung der Nitropyroschleimsäure mit Zinn und Salzsäure, sowohl in wässriger, als in ätherischer Lösung, zerfällt sie unter Bildung von Bernsteinsäure, Kohlensäure und Ammoniak. Schotten.

Ueber zwei neue Derivate des Sulfoharnstoffs von M. Nencki und N. Sieber (*Journ. pr. Chem.* N. F. **25**, 72). Erhitzt man gleiche Theile Sulfoharnstoff und Acetessigäther allmählich bis auf 150°, so bildet sich unter Entwicklung von Alkohol und schwefelhaltigen Aethylverbindungen ein in kaltem Wasser, Alkohol und Aether kaum löslicher, aus heissem Wasser umzukrystallisirender Körper, von der Formel $C_5H_6N_2SO$. Er ist in Alkalien leicht löslich und wird durch Säuren wieder gefällt. Durch Metalloxyde, Jod etc. wird er nicht entschwefelt; bei 300° ist er noch nicht geschmolzen. Da zwei Wasser-

stoffatome beim Zusammenbringen mit Silbernitrat durch Silber ersetzt werden, kommt ihm wohl die Formel $CH_3 . C\equiv\equiv C . CO . S . C\langle^{NH}_{NH_2}$ zu, d. h. er ist der Sulfoharnstoff der Methylacetylencarbonsäure. Werden concentrirte wässrige Lösungen von 1 Aequivalent Bibrombrenztraubensäure und 2 Aequivalenten Sulfoharnstoff auf dem Wasserbade erwärmt, so findet lebhafte Einwirkung statt; es scheidet sich Schwefel aus und aus der warm filtrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten das bromwasserstoffsaure Salz der Sulfuvinursäure, $C_4H_4N_2SO_2.HBr$. Die durch genaue Neutralisation mit Alkali abgeschiedene freie Sulfuvinursäure krystallisirt aus heissem Wasser in schiefen rhombischen Tafeln oder Nadeln mit 2 Molekülen aq. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer; in Alkohol und Aether löst sich die Säure nur wenig. Sie bildet sowohl mit Säuren, als mit Metalloxyden krystallisirende Salze. Aus alkalischen Kupferoxydlösungen scheidet sie schon in der Kälte Kupferoxydul ab. Den Entschwefelungsagentien gegenüber ist sie sehr beständig. Die Bildung der Säure erfolgt wohl in zwei Phasen:

$$C_3H_2Br_2O_3 + CSN_2H_4 = C_3H_2O_3 + CN_2H_2 + 2HBr + S$$
$$C_3H_2O_3 + CSN_2H_4 = C_4H_4N_2SO_2 + H_2O.$$

Die Säure $C_3H_2O_3$ konnte zwar weder als Zwischenprodukt, noch durch Zerlegung der Sulfuvinursäure durch Alkali isolirt werden. Wendet man aber statt der Bibromtraubensäure die Bibrombernsteinsäure an, so bleibt die Reaktion in der ersten Phase stehen; es bildet sich Fumarsäure neben Cyanamid, Bromwasserstoff und Schwefel. Ob in der Sulfuvinursäure das Säureradikal CH . CO . CO durch den Schwefel oder den Stickstoff an den Harnstoffrest gebunden ist, lässt sich jetzt noch nicht entscheiden; ebenso wenig, ob man die CH-Gruppe als ungesättigt anzusehen hat oder als an den Schwefel gebunden, welcher in diesem Falle vierwerthig angenommen werden müsste. Schotten.

Ueber das Verhalten von Chloral zu Zinkmethyl von B. Rizza (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 560). Beim Einwirken von 2 Molekülen Chloral auf 5 Moleküle Zinkmethyl bildet sich Dimethylisopropylcarbinol $(CH_3)_2 . CH(CH_3)_2C . HO$ und nicht der Pinakolinalkohol, $C(CH_3)_3(CH_3)CH . HO$, der eigentlich der Theorie nach zu erwarten wäre. Jawein.

Ueber das Verhalten des Acetons zu Acetylchlorid von F. Beilstein und E. Wiegand (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, 560). Beim Kochen von Aceton mit Acetylchlorid bildet sich Mesitylchlorid. Jawein.

Ueber Dimethylmalonsäure und Dimethylbarbitursäure von L. T. Thorne (*Chem. societ.* 1881, I, 543). Der aus Malonsäureester,

Jodmethyl und Natrium dargestellte, bei 194.5° siedende Dimethylmalonsäureester liefert beim Verseifen mit Alkali Dimethylmalonsäure, welche bei der Behandlung mit Harnstoff und Phosphoroxychlorid (vergl. Grimaux, *diese Berichte* XII, 378) in Dimethylbarbitursäure übergeht. Conrad und Guthzeit (*diese Berichte* XIV, 1643) stellten die letztere aus der Silberverbindung der Barbitursäure her und aus der Dimethylbarbitursäure durch Verseifen mit Alkali die Dimethylmalonsäure. Aus der Identität dieser Verbindungen geht hervor, dass in der Barbitursäure zuerst die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Metalle ersetzt werden, in einer weiteren Reaktion erst die an die Stickstoffatome gebundenen. Schotten.

Ueber die Zersetzung der Aluminiumalkoholate durch die Hitze von J. H. Gladstone und A. Tribe (*Chem. societ.* 1882, I, 5). Während die Aluminiumalkoholate der Fettreihe in der Hitze ziemlich glatt in Aluminiumoxyd, Olefine und Alkohole zerfallen, und sich nur Spuren von Aether bilden (*diese Berichte* XIII, 1868) entstehen bei der Destillation der entsprechenden Verbindungen des Phenyls, seiner Homologen und des β-Naphtyls neben Phenolen und Ketonen stets Aether nach dem Schema

$$(C_6H_5O)_6Al_2 = Al_2O_3 + 3\ (C_6H_5)_2O.$$

Das Aluminiumphenylat zerfällt zur Hälfte nach dieser Gleichung, zu einem Viertel in Phenol und den hypothetischen Kohlenwasserstoff C_6H_4; in geringer Menge bildet sich ein bei etwa 280° siedendes, bei 97° schmelzendes Keton von der Formel $C_{13}H_{10}O$. Aus dem Paracresylat entsteht das homologe Keton, $C_{15}H_{14}O$, in verhältnissmässig grosser Menge. Es krystallisirt beim Erkalten einer heissen alkoholischen Lösung in farblosen Blättchen die bei 168° schmelzen. Daneben entsteht Paracresyläther (Schmp. 50°) und Paracresol. Das Thymolat zerfällt in Propylen, ein dem eben beschriebenen isomeres Keton (Schmp. 200°), den bei 284—288° siedenden Metacresyläther und Metacresol. Das Hauptzersetzungsprodukt des β-Naphtylats ist der oberhalb 300° siedende, bei 104° schmelzende β-Naphtyläther; in geringer Menge bilden sich oberhalb 360° siedende Kohlenwasserstoffe, Naphtalin und Naphtol. Unter den Zersetzungsprodukten des α-Naphtylats konnte der α-Naphtyläther nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden, sondern nur ein Körper, der die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Smith's ββ-Dinaphtyl besass. Schotten.

Pyroxanthin von Henry B. Hill (*Amer. chem. Journ.* **3**, 332 bis 339). Die Arbeit ist bereits in *diesen Berichten* (XI, 456) mitgetheilt. Nachzutragen sind die folgenden, krystallographischen Bestimmungen: Pyroxanthin, $C_{15}H_{12}O_3$, krystallisirt im monoklinen System; Flächen: $00\bar{1}$, $\bar{1}01$, $10\bar{1}$, 110; Axen: a : b : c = 2.748 : 1 : 1.413;

Winkel: ac = 87° 56'. Dibrompyroxanthintetrabromid, $C_{15}B_{10}Br_2O_3$, Br_4, bildet trikline Krystalle; Flächen: 001, 011, $01\bar{1}$, 110, $\bar{1}10$, $\bar{1}01$; Winkel: bc = 74° 43'; ac = 83° 40', ab = 96° 46'. Axen: a : b : c = 0.733 : 1 : 2.370. Gabriel.

Ueber normale α-Amidobaldriansäure von V. Juslin (*Bull. soc. chim.* **37**, 3—4). Durch Erhitzen auf 180° wurde Propylmalonsäure in Kohlensäure und normale Baldriansäure, Siedepunkt 184 bis 185°, zerspalten. Letztere verwandelt sich bei 12stündiger Digestion mit Brom im geschlossenen Rohre (100°) in eine gelblichrothe Krystallmasse, welche durch Erwärmen von anhaftender Bromwasserstoffsäure befreit, Monobrombaldriansäure darstellt: selbige zerfällt bei dem Versuch der Fraktionirung unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und Verkohlung. Wird das Bromprodukt mit überschüssigem, concentrirtem, wässrigem Ammoniak 6 Stunden auf 130° im geschlossenen Gefäss erhitzt, darnach mit frisch gefälltem Bleioxyd versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Ammoniak vertrieben ist, so hinterlässt die filtrirte und mit Schwefelwasserstoff entbleite, klare Lösung nach dem Verdunsten einen krystallinischen Rückstand von α-Amidobaldriansäure, $C_5H_{11}NO_2$; zur Reinigung wäscht man sie mit Alkohol und Aether und krysallisirt aus Alkohol um. Aus Wasser schiesst die Amidosäure in langen, schönen Nadeln an und löst sich kaum in Aether, wenig in Alkohol, leicht in Wasser. Gabriel.

Synthese des Phenylpropylketons (Propiophenon) von E. Burcker (*Bull. soc. chim.* **37**, 4—5). Das bisher durch Calcination eines Gemisches von benzoë- und buttersaurem Kalk erhaltene Keton wurde nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion aus Butyrylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid gewonnen:

$$C_6H_6 + C_3H_7 . COCl = HCl + C_6H_5 . CO . C_3H_7 .$$

Die Reaktion beginnt schon in der Kälte und verläuft sehr gleichmässig. Wenn die Salzsäureentwickelung beendet ist, giesst man die Masse portionsweise in kaltes Wasser, wobei das entstandene Keton in dem (stark überschüssig angewandten) Benzol gelöst bleibt; die Fraktionirung ergab 20—25 g reines Keton auf 30 g Butyrylchlorid und 40—45 g Aluminiumchlorid. Gabriel.

Benzhydrylpropionsäure von E. Burcker (*Bull. soc. chim.* **37**, 5—6). Benzoylpropionsäure, $C_6H_5 . CO . C_2H_4 . COOH$, (aus Benzol, Bernsteinsäureanhydrid und Chloraluminium dargestellt (vergl. *diese Berichte* XIV, 365), geht unter dem Einfluss reducirender Agentien wie Natriumamalgam oder Zink und alkoholische Salzsäure in Benzhydrylpropionsäure, $C_6H_5 . CH(OH) . C_2H_4 . COOH$, über; von einem öligen, braunen Nebenprodukt befreit, stellt letztere Säure orthorhombische, farblose Nadeln dar, welche bei 30—31° schmelzen, bei

235° sieden und leicht in Alkohol, Aether und heissem, nicht in kaltem Wasser löslich sind. Die Salze der Säure (K, Na, Ca, Ba) krystallisiren ziemlich schwer, das Silbersalz zerlegt sich schnell am Lichte. Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird die Säure in Benzoylpropionsäure zurückverwandelt. Gabriel.

Ueber die Darstellung von Triphenylmethan von C. Friedel und Crafts (*Bull. soc. chim.* **37**, 6—11; vergl. Schwarz, *diese Berichte* XIV, 1516, und E. und O. Fischer, *diese Berichte* XIV, 1942: *Ann. Chem. Pharm.* **194**, 242). E. und O. Fischer's Vermuthung, dass das bei der Darstellung des Triphenylmethans (aus Chloroform, Benzol und Aluminiumchlorid) als Nebenprodukt auftretende Diphenylmethan auf die Reduktion einer intermediär gebildeten Verbindung, $CHCl(C_6H_5)_2$, durch Aluminiumchlorid zurückzuführen sei, scheint den Verfassern nicht genügend zur Erklärung sämmtlicher Phasen des Darstellungsprocesses. — Die Verfasser arbeiten nach mannichfaltigen Versuchen mit folgenden Verhältnissen: 1000 g Benzol und 200 g Chloroform werden mit 300 g Aluminiumchlorid (in 4—5 Portionen) versetzt und schliesslich bis zum Sieden des Benzols 2 Stunden lang erhitzt. Die freiwerdende Salzsäure beträgt 130 g, während die Gleichung:

$$CHCl_3 + 3C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + 3HCl$$

oder: $CHCl(C_6H_5)_2 + H_2 = CH(C_6H_5)_3 + 3HCl$

183,4 g HCl verlangt, ein Betrag, der nicht einmal durch lang andauerndes Erhitzen erreicht wird. Nach Auswaschen mit Wasser resultiren bei der Destillation circa 280 g, welche über 150° sieden: Davon geht bis 200° nichts über; dann entwickelt sich (wenn auch das Rohprodukt mit Natronlauge gekocht war) eine bemerkenswerthe Menge Salzsäure neben wenig Wasser. Die Fraktionirung liefert: 40 g Diphenylmethan, 150 g Triphenylmethan, 50 g kohligen Rückstand; das übrige siedet höher als das Triphenylmethan und kann davon durch Destillation und Krystallisation aus Alkohol geschieden werden. Die Benzolverbindung des Triphenylmethans und seine Unlöslichkeit in Schwefelsäure (Triphenylcarbinol löst sich darin bei 100°) dienen zur Reinigung. — Das Diphenylmethan scheint sich nun nach den Verfassern nicht durch das Aluminiumchlorid, sondern hauptsächlich erst durch die Fraktionirung bei 200° aus $CHCl(C_6H_5)_2$ und $CH(C_6H_5)_3$ unter Abgabe von HCl zu bilden. Der Versuch, die Chlorverbindung $CHCl(C_6H_5)_2$ vor der Destillation mit Zink oder mit Natronlauge von Chlor zu befreien, misslang. Verfasser beobachteten niemals reducirende Wirkung des Aluminiumchlorids gegen Chloride (wohl aber, nebenbei bemerkt, dessen zersplitternde Kraft bereits 1878, *Revue scientif.* p. 820; vergl. damit Gustavson, *diese Berichte* XIV, 2619). — Die bei der Destillation eintretende Zersetzung bleibt demnach endgiltig noch zu erklären. Bezüglich der Triphenylmethan-

bereitung wird noch bemerkt, dass diese Substanz, mit 1/3 ihres Gewichts an Chloraluminium 10 Minuten auf 120° erhitzt, fast völlig in Benzol (ohne merkliche Mengen Toluols) und einen schwarzen, asphaltartigen, nur Spuren Chlors enthaltenden Kohlenwasserstoff sich zerlegt, unter dessen Zersetzungsprodukten (bei der Destillation) nur Benzol erkennbar war. Wird Triphenylmethan 10 Stunden mit dem gleichen Gewicht Chloraluminium und 7.5 Theilen Benzol auf einer unter 80° liegenden Temperatur erhalten, so liefert es, ohne ganz zersetzt zu sein, 1/3 Gewichtstheil Diphenylmethan. E. und O. Fischer erhielten aus 700 g Chloroform nur 200 Tri- und 140 Diphenylmethan, Verfasser aus derselben Menge 500 resp. 120 g. C. Vincent gewann bei kurzer Operationsdauer (2 Stunden) und sehr gelinder Erwärmung aus 100 g Chloroform, 1000 g Benzol und 80 g Chloraluminium (portionsweise eingetragen) 67 g Triphenylmethanbenzol und nur 10 g Diphenylmethan. — Die geringeren Ausbeuten werden der längeren Operationsdauer, dem feuchten Chloraluminium, der Vermehrung des Chloroforms und der Verminderung des Benzols zugeschrieben. Gabriel.

Ueber die relative Zersetzbarkeit gewisser Substitutionsprodukte des Benzylbromids von C. Loring Jackson (*Amer. chem. Journ.* 3, 252—263). Aus der ausführlichen Abhandlung, deren wesentliche Resultate bereits früher (*diese Berichte* XII, 2243—2245) mitgetheilt sind, ist Folgendes nachzutragen. Verfasser hatte gefunden, dass, wenn man *p*-, *m*- und *o*-Brombenzylbromid 5 bis ca. 30 Minuten mit alkoholischem Natriumacetat zum Sieden, oder mit Wasser 6 Stunden auf 135° erhitzt, die aus der Seitenkette ausgetretenen Brommengen in folgendem Verhältniss stehen:

	bei para:		meta:		ortho:
	100	:	*76*	:	*55 (?)*
oder	4	:	3	:	2 (?)

vorausgesetzt, dass die austretende Brommenge unter 60 pCt. der Gesammtmenge bleibt. — Die starken Schwankungen der Zahlen bei den verschiedenen Versuchen werden, wenn auch nur zum kleinen Theile, durch die Schwierigkeit bedingt, die Reaktion in einem beabsichtigten Moment zum Stillstand zu bringen, was durch Zusatz von Wasser erreicht werden sollte, wodurch die organische Materie aus der alkoholischen Lösung niedergeschlagen wird; von grösserem Einfluss auf die Verschiedenheit der Resultate ist jedenfalls die Flüchtigkeit der Bromide mit Alkohol, wodurch sie sich, in den oberen Theil des Gefässes entweichend, der Reaktion entziehen. Die ganz besonders starken Schwankungen der Zahlen bei der Orthoverbindung finden eine Erklärung in der spontanen Zersetzlichkeit des *o*-Brombenzylbromids beim Aufbewahren (es liessen sich Bromwasserstoff und *o*-Brombenzoësäure nachweisen). — Vergleichende Versuche mit *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Jodbenzylbromid gegen alkoholische Natriumacetatlösung (wie oben)

ergaben, dass, auf molekulare Mengen angewandten Bromids bezogen, gleiche Quantitäten Brom eliminirt werden: es standen nämlich bei einer Digestionsdauer von 25 Minuten die von dem *p*-Chlor-, *p*-Brom-, *p*-Jodbenzylbromid abgegebenen Brommengen in dem Verhältniss von 100 : 97 : 99. Gabriel.

Ueber *p*-Brombenzylverbindungen von C. Loring Jackson und Woodbury Lowery (*Amer. chem. Journ.* 8, 246—252). Zu dem in *diesen Berichten* (X, 1209—1212) bereits Mitgetheilten ist Folgendes nachzutragen: *p*-Brombenzylalkohol schmilzt bei 77°, *p*-Brombenzylcyanid bei 47°, *p*-Bromalphatoluylsäure bei 114.5°. Aus dem *p*-Brombenzylbromid entstehen durch Einwirkung alkoholischen Ammoniaks in der Kälte die 3 Aminbasen: Das Bromhydrat des *p*-Brombenzylamins wird aus dem Reaktionsgemisch durch Lösen mit Wasser gewonnen; die secundären und die tertiären Basen bleiben zurück, werden mit Natron in Freiheit gesetzt und durch Krystallisation aus Alkohol von einander geschieden. Die primäre Base ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löslich in Aether und verwandelt sich an der Luft in das bei 131—133° schmelzende Carbonat (kleine, weisse, radial angeordnete, alkohol- und wasserlösliche Prismen). Ihr Chlorhydrat bildet flache, in Wasser und heissem Alkohol lösliche Nadeln, schmilzt bei 26° unter Zersetzung; das Platinsalz bildet orangebraune Tafeln und löst sich schwach in kaltem Wasser. Die secundäre Base, $(C_7H_6Br)_2NH$, ist in Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 50°; ihr Chlorhydrat tritt in glänzenden, rhombischen Nadeln auf, schmilzt bei 283° und ist fast unlöslich in kaltem Wasser; das Platinsalz entsteht auf Zusatz von Platinchlorid zur alkoholischen Lösung der Base. Das Tri(*p*)brombenzylamin endlich schmilzt aus Aether anschiessend bei 76—78°, darnach zweimal aus Ligroin umkrystallisirt bei 92°, doch geht der Schmelzpunkt durch zweimaliges Wiederumkrystallisiren aus Aether auf 76—78° zurück; das Chloroplatinat tritt in undeutlichen Krystallen auf. Gabriel.

Notiz über die Einwirkung von Aethylchlorocarbonat auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid von E. Rennie (*Chem. Soc.* 1882, I, 33). Aethylchlorocarbonat zersetzt sich bei der bloßen Berührung mit Aluminiumchlorid heftig in Kohlensäure und Chloräthyl. Ist Benzol bei der Reaktion zugegen, so bildet sich Aethylbenzol. Auf Aethylchloroacetat übt das Aluminiumchlorid keine Wirkung aus. Schotten.

Ueber Benzylphenol und Derivate desselben von E. Rennie (*Chem. Soc.* 1882, I, 33). Das Benzylphenol wurde nach der Methode von Paterno (*diese Berichte* V, 435; VI, 757) aus Benzylchlorid, Phenol und Zink dargestellt. Löst man es in wenig mehr als der berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich die

Monosulfosäure, welche mit Ammoniak, Kali, Baryt und Blei mehr oder weniger schwierig lösliche, krystallisirte Salze liefert. Beim Eintragen des Kaliumsalzes in concentrirte Salpetersäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, scheidet sich das Mononitrobenzylphenolsulfosaure Kali krystallisch aus. Brom wirkt auf eine wässerige Lösung des Kaliumsulfonats unter Bildung des in glänzenden Blättchen krystallisirenden Monobromderivates. Wird das Kalium- oder das Ammoniumsalz der Benzylphenolsulfosäure fein gepulvert mit einem Ueberschufs von concentrirter Salpetersäure geschüttelt, so fällt auf Zusatz von Wasser das Trinitrobenzylphenol. Dasselbe erscheint, aus Alkohol umkrystallisirt, in feinen Nadeln, die bei 148° schmelzen. Nach Analogie der Paracresolderivate nimmt der Autor die Benzylgruppe als in der Parastellung zur Hydroxylgruppe an und die weiteren Substitutionen in der Orthostellung. Den Nachweis dafür hofft er später liefern zu können.

Schotten.

Ueber eine neue Bildungsweise des Resocyanins von W. Schmid (*Journ. f. pract. Chem.* N. F. 25, 81). Das bisher aus Citronensäure und Resorcin dargestellte Resocyanin, $C_{21}H_{18}O_6 + 2$ aq (*diese Berichte* XIV, 2279) entsteht mit weit besserer Ausbeute, wenn 1 Theil Acetessigäther, 1 Theil Resorcin und 2 Theile Chlorzink etwa 20 Minuten lang auf 150° erhitzt werden. Aus der heissen wässerigen Lösung der Schmelze scheidet sich das Resocyanin in Nadeln ab. — Das Chlorzink lässt sich durch Schwefelsäure ersetzen. Die Untersuchung der dem Resocyanin analogen, aus andern Phenolen entstehenden Körper ist im Gange.

Schotten.

Ueber eine neue Bildungsweise des Diphenylins und ein neues Isomeres des letzteren von Herm. Strasser und G. Schultz (*Ann.* 210, 191—195). Durch Erwärmen der Diphenyl-*p*-carbonsäure mit 10 Theilen rauchender Salpetersäure entsteht Dinitrodiphenylcarbonsäure, $C_{12}H_7(NO_2)_2CO_2H$, welche aus Alkohol in kleinen, bei 252° schmelzenden Nadeln krystallisirt und einen in langen, bei 156° schmelzenden Nadeln anschiessenden Methyläther liefert. Diese Säure giebt nach der Reduktion mit Zinnchlorür und Destillation mit Kalk ein mit Diphenylin, $C_6H_4(\overset{2}{N}H_2).C_6\overset{1}{H}_4(\overset{4}{N}H_2)$, identisches Diamidodiphenyl. Wird *p*-Dibromdiphenyl mit Salpetersäure in die Dinitroverbindung übergeführt, diese mit Zinnchlorür in Diamidodibromdiphenyl verwandelt und letzteres durch lang andauernde Einwirkung von Natriumamalgam entbromt, so erhält man ein neues Diamidodiphenyl als terpentinartige Masse, welche in weingeistiger Lösung blau fluorescirt und als Chlorhydrat mit Chlorwasser einen dunkel schmutziggrünen, mit Bromwasser einen weissen Niederschlag liefert.

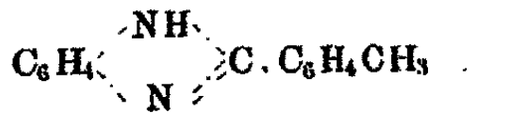
Pinner.

Ueber Phenylnaphtalin von W. Smith und T. Takamatsu (*Chem. Soc.* 1881, I, 546). Eine bessere Ausbeute an Phenylnaphtalin, als bei der ersten Darstellung dieses Körpers (*diese Berichte* XII, 1396 und 2049) wurde erhalten, indem Brombenzol mit einem Ueberschuss von Naphtalin wiederholt durch eine zur Rothgluth erhitzte, mit Bimssteinstückchen gefüllte Verbrennungsröhre geleitet wurde. Die über 250° siedenden Antheile des Reaktionsproduktes wurden fein gepulvert, mit Petroleumäther extrahirt und aus dem Rückstand das Phenylnaphtalin durch kochenden Weingeist ausgezogen. Hierbei bleibt das Isodinaphtyl als in Alkohol ganz unlöslich zurück. Das nach dem Auskrystallisiren durch Sublimation gereinigte Phenylnaphtalin bildet glänzende, weisse Blättchen mit schwach blauer Fluorescenz und dem Geruch der Orangen. Der Schmelzpunkt liegt bei 101—102°. Aus Brombenzol und Bromnaphtalin haben die Verfasser mittels der Fittig'schen Reaktion kein Phenylnaphtalin erhalten.

Schotten.

Ueber Sulfosäuren des Isodinaphtyls von W. Smith (*Chem. Soc.* 1881, I, 551). Isodinaphtyl, im geschlossenen Rohr bei 200° mit Schwefelsäure behandelt, liefert, je nach der Menge der letzteren, eine Mono-, zwei Di- und eine Tetrasulfosäure. Das Kalksalz der Monosulfosäure krystallisirt aus viel heissem Wasser in kleinen Nadeln mit 2 Molekülen aq. Die Disulfosäuren unterscheiden sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Baryumsalze. Das Bleisalz der Dinaphtyltetrasulfosäure ist in Wasser leicht löslich, es krystallisirt mit 6 Molekülen aq. (*diese Berichte* X, 1603). Schotten.

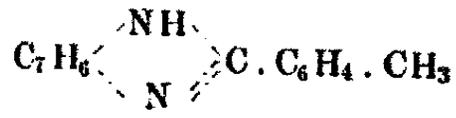
Ueber Anhydroverbindungen von H. Hübner (*Ann.* 210, 328 bis 396). In dieser dritten Fortsetzung der umfangreichen Abhandlung über seine ausgedehnten Untersuchungen von Anhydroverbindungen, welche Hr. Hübner in Gemeinschaft mit einer Anzahl von Schülern ausgeführt und zum Theil bereits in kurzen Notizen in den Berichten mitgetheilt hat, werden folgende Verbindungen besprochen. Paratoluylsäure und Phenylendiamin (von Hanemann). Aus Cymol dargestellte Toluylsäure wurde in das Chlorid $C_7H_7 . COCl$ übergeführt. Mit *o*-Nitranilin erwärmt, giebt das Chlorid das Toluylnitranilid, $C_7H_7CO . NHC_6H_4NO_2$, welches aus Weingeist in gelben bei 110° schmelzenden Prismen krystallisirt und bei der Reduktion in Anhydrotoluyldiamidobenzol



übergeht. In geringerer Menge entsteht die Anhydrobase direkt aus Toluylchlorid und *o*-Phenylendiamin neben Ditoluyldiamidobenzol, welches seinerseits beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° in Toluylsäure

und die Anhydrobase zerfällt. Die freise Base krystallisirt aus Weingeist in fast farblosen, bei 268° schmelzenden Prismen. Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}N_2Cl$, bildet lange, dünne, in Salzsäure kaum lösliche Nadeln, das Platindoppelsalz ist ein gelber Niederschlag, das Sulfat, $(C_{14}H_{13}N_2)_2SO_4$, bildet schwer lösliche Nadeln, das Nitrat, $C_{14}H_{13}N_2 . NO_3$, ist leicht löslich. Das Ditoluyldiamidobenzol, $(C_7H_7CONH)_2C_6H_4$, krystallisirt aus Eisessig in farblosen, bei 228° schmelzenden Nadeln.

Paratoluylsäure und Toluylendiamin (von Plate, vergl. *diese Berichte* X, 1713). Das Toluylsäurechlorid wurde durch das bei 114° schmelzende Nitrotoluidin in Toluylnitrotoluidid, $C_7H_7 . CO^{4}NH . C_6H_3 . {}^{1}CH_3 . {}^{3}NO_2$ (bei 165° schmelzende goldgelbe Nadeln) übergeführt und aus diesem durch Reduktion das Anhydrotoluyldiamidotoluol

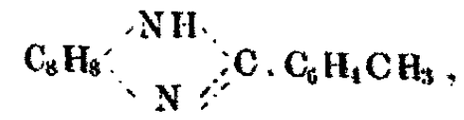


dargestellt. Die freie Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Prismen; ihr Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}N_2Cl$, bildet schwer lösliche Nadeln, ebenso ihr Sulfat, $(C_{15}H_{15}N_2)_2SO_4$, während das Nitrat, $C_{15}H_{15}N_2 . NO_3$, leicht löslich ist.

Paratoluylsäure und Xylylenamin (von Fricke, vergl. *diese Berichte* a. a. O.). Das Toluylchlorid wurde mittelst Xylidin vom Siedepunkt 215—220° zunächst in das Xylidid, $C_7H_7CONHC_8H_9$, welches bei 139° schmelzende Nadeln bildet, übergeführt, die eisessigsaure Lösung des Xylidids durch schwaches Erwärmen mit der berechneten Menge rauchender Salpetersäure in Toluylnitroxylidid,

$$C_7H_7CO . NHC_8H_8NO_2,$$

(fast farblose, bei 187° schmelzende Nadeln, in der Hitze ziemlich schwer in Alkohol, leicht in Eisessig löslich) verwandelt und dieses durch Reduktion in die Anhydrobase übergeführt. Das Anhydrodiamidotoluylxylol,



bildet bei 217° schmelzende Nadeln, die wenig in Wasser, leicht in Alkohol sich lösen. Seine Salze sind in Alkohol leichter löslich als in Wasser und mikrokrystallinisch. Untersucht wurden das Chlorhydrat, das Sulfat und das Nitrat.

Amidoanhydroverbindungen (von Schack und Krische) vergl. *diese Berichte* X, 1712. Anhydrobenzamidotoluylsäure (von Hanemann und Stoddard) vergl. *diese Berichte* a. a. O. und XI, 293. Anhydrosalicyldiamidobenzol (von Mensching).

Salicylanilid entsteht nur in geringer Menge beim Erhitzen von Salicylsäure mit Anilin (im Original steht wiederholt Phenol). Beim Destilliren im Dampfstrom geht Anilinphenolat, $C_6H_5O.NHC_6H_5$, über, welches aus dem Destillat in bei 32° schmelzenden Blättern sich ausscheidet. Dagegen erhält man leicht das Anilid nach der Methode von Wanstrat (*diese Berichte* X, 336) beim Erwärmen von Salicylsäure mit Anilin und Phosphorchlorür in bei 134—135° schmelzenden Prismen. Beim Nitriren des Anilids tritt die Nitrogruppe in den Salicylsäurerest und zwar in die Parastellung zum Hydroxyl ein und man erhält die Verbindung

$$C_6H_3(^{4}NO_2)(^{1}OH)(^{2}CONHC_6H_5)$$

in bei 224° schmelzenden Nadeln, die beim Kochen mit Natronlauge bei 228° schmelzende Nitrosalicylsäure liefern. (Das Baryumsalz der Säure enthält $4H_2O$, nicht $6H_2O$, wie Wattenberg angegeben hat.) Zur Darstellung des Salicylorthonitranilid wurde Salicylsäure (3 Mol.) mit *o*-Nitranilin (3 Mol.) zusammengeschmolzen und Phosphorchlorür (1 Mol.) hinzugetröpfelt. Das Nitranilid krystallisirt aus mit Petroleum versetztem Benzol in farblosen, bei 154° schmelzenden Tafeln, die leicht in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Petroleumäther sich lösen und mit Eisenchlorid braune Fällung geben. Bei der Reduktion liefert das Nitranilid Anhydrosalicyldiamidobenzol $C_6H_4\langle^{NH}_{N}\rangle C.C_6H_4OH$, welches bei 222.5° schmelzende Blätter bildet und dessen Chlorhydrat, $C_{13}H_{11}N_2OCl + H_2O$, und Sulfat, $(C_{13}H_{11}N_2O)_2.SO_4 + 4H_2O$, in Nadeln krystallisiren.

Anhydrobasen und Jod (von Pichler und Sinton). Anhydrobenzdiamidobenzol liefert bei mehrstündigem Kochen mit weingeistiger Jodlösung und Abdampfen der Lösung das Trijodid

$$C_6H_4\langle^{NH}_{N}\rangle C.C_6H_5.HJ_3$$

in grünlich schimmernden, jodähnlichen Blättchen, die leicht in Alkohol, schwerer in Weingeist, nicht in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol löslich sind, beim anhaltenden Kochen mit Wasser unter Jodentwickelung in das Jodhydrat übergehen, beim Erhitzen bei ca. 230° Jod abscheiden und bei etwas höherer Temperatur schmelzen.

Amylanhydrobenzdiamidobenzol (von Sennewald, *diese Berichte* IX, 776). Aethylanhydracetdiamidotoluol (von H. Kronberg und Tubbe). Beim Erhitzen von Aethenyltoluylendiamin (Anhydracetdiamidotoluol) mit Jodäthyl auf 150° entsteht in vorwiegender Menge das Jodhydrat der obigen Base, welches nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in das Nitrat übergeführt auf Zusatz von Kalilauge die

Ammoniumbase, $C_{11}H_{15}N_2O + 2H_2O$, als farbloses, in der Winterkälte erstarrendes und schon unter 30° sich wieder verflüssigendes Oel liefert. Ueber Schwefelsäure verliert die Base $3H_2O$ und geht in die Aminbase, $C_{11}H_{14}N_2$, über, welche aus absolutem Weingeist in grossen, bei 93° schmelzenden Tafeln krystallisirt und unzersetzt flüchtig ist. Das Jodhydrat, $C_{11}H_{14}N_2 . HJ + H_2O$, bildet farblose, bei 141.5—143.5° schmelzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, wird oberhalb 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 171°. Das Chlorid ist sehr leicht löslich, das Nitrat, $C_{11}H_{14}N_2 . HNO_3 + H_2O$, ist ziemlich schwer in Wasser löslich und schmilzt wasserhaltig bei 99°, wasserfrei bei 95°.

Dimethylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid (von Metger). Durch 10stündiges Erhitzen des Benzenylphenylendiamins mit Jodmethyl auf 180° erhalten, bildet es rothbraune, bei 140° schmelzende Nadeln, die beim Kochen mit Bleihydrat und verdünntem Weingeist in das Dimethylanhydrobenzdiamidobenzoljodid, $C_{15}H_{15}N_2J$ (Schmelzp. 280°) übergehen. Aus diesem Jodid entsteht durch Kalilauge das Hydrat als flockiger, in Wasser unlöslicher und bei 152° schmelzender Niederschlag. Das Sulfat, $C_{15}H_{15}N_2 . HSO_4 + H_2O$ und das Nitrat, $C_{15}H_{15}N_2 . HNO_3$, sind leicht löslich, das Chlorid, $C_{15}H_{15}N_2Cl + H_2O$, bildet verwitternde Tafeln, das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4$, ist ein gelber krystallinischer Niederschlag.

Diäthylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid (von Simon und Pichler, vergl. *diese Berichte* IX, 776; X, 1722). Die Verbindung $C_{17}H_{19}N_2 . J_3$ entsteht beim Erhitzen der Base mit Jodäthyl auf 200° und krystallisirt in dunkel gefärbten, bei 154° schmelzenden Nadeln oder Tafeln. Das Jodid, $C_{17}H_{19}N_2J$, mittels Bleihydrat aus dem Trijodid gewonnen, bildet hellgelbe Nadeln und giebt mit Kalilauge das Hydrat, $C_{17}H_{19}N_2OH$, welches, unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol sich löst, in Benzol, Chloroform und Petroleumäther zerfliesslich ist und bei 132° schmilzt. Das Chlorid, $C_{17}H_{19}N_2Cl + 2H_2O$, bildet leicht lösliche, über Schwefelsäure verwitternde Tafeln, das Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{19}N_2Cl)_2PtCl_4$, ist ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag, das Sulfat, $C_{17}H_{19}N_2 . HSO_4 + H_2O$, ist leicht löslich, das Nitrat ist ein Oel. — Diamylanhydrobenzdiamidobenzoltrijodid (von Denselben) ist bereits in *diesen Berichten* X, 1720 beschrieben. Nachzutragen ist, dass das Hydrat beim Eintauchen in ein auf 82° erhitztes Schwefelsäurebad schmilzt, beim Abkühlen bald erstarrt, nun aber nicht mehr in der 82° heissen Schwefelsäure schmilzt, sondern erst bei 92°. Die wieder erstarrte Substanz schmilzt jetzt beim Eintauchen in das 80° heisse Bad u. s. w. Ferner sind neu beschrieben ein Dichlorid, $C_{23}H_{31}N_2Cl, HCl + H_2O$, welches glän-

zende, verwitternde Krystalle bildet, und ein Dinitrat, $C_{23}H_{31}N_2 . NO_3 . HNO_3$, welches in schwer löslichen, bei 90° schmelzenden Nadeln anschiesst.

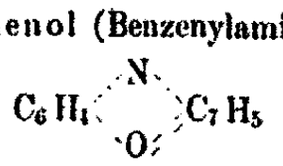
Dimethylanhydrobenzdiamidotoluoltrijodid, $C_{16}H_{17}N_2J_3$, (von Niemeyer) durch 48—60stündiges Erhitzen der Anhydrobase mit Jodmethyl auf 240° dargestellt, bildet braunrothe, bei 106° schmelzende Nadeln. Das daraus mittelst Bleihydrat gewonnene Jodid, $C_{16}H_{17}N_2J$, ist sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich, das Sulfat, $C_{16}H_{17}N_2 . HSO_4$, bildet farblose Krystalle, das Chlorid, $C_{16}H_{17}N_2Cl + 2H_2O$, ist sehr leicht löslich, das Platinsalz, $(C_{16}H_{17}N_2Cl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, das Hydrat, $C_{16}H_{17}N_2OH$, schmilzt bei 144°, scheidet sich aber beim Versetzen des Jodids mit Kalilauge zunächst als Oel ab. Beim Eintragen des Hydrats in kalte Salpetersäure (d = 1.4) entsteht eine Nitroverbindung, deren Hydrat, $C_{16}H_{16}(NO_2)N_2OH$, man nach dem Neutralisiren mit Soda mittelst Kalilauge fällt. Dieses Hydrat krystallisirt aus Weingeist in kleinen, bei 165° schmelzenden Täfelchen. Mit Salzsäure und Platinchlorid giebt es das Platinsalz, $[C_{16}H_{16}(NO_2)N_2Cl]_2PtCl_4$, als gelben Niederschlag. Bei der Reduktion liefert es Dimethylanhydrobenztriamidotoluol, dessen Platinsalz, $(C_{16}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$, ein rothgelber Niederschlag ist.

Diäthylanhydrobenzdiamidotoluoltrijodid, $C_{18}H_{21}N_2J_3$, (von Ide) durch Erhitzen von Anhydrobenzdiamidotoluol mitJodäthyl auf 300° dargestellt, bildet granatrothe, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Eisessig lösliche, bei 128—129° schmelzende Krystalle. Das Monojodid bildet farblose, leicht lösliche Nadeln; das Sulfat, $C_{18}H_{21}N_2 . HSO_4 + H_2O$, ist ebenfalls leicht löslich. Mit Chlorbaryum behandelt, liefert es das Dichlorid, $C_{18}H_{21}N_2Cl . HCl$, welches wasserhaltige, leicht zerfliessliche Krystalle bildet. Das Platinsalz, $(C_{18}H_{21}N_2Cl)_2PtCl_4 + H_2O$, krystallisirt in schwer löslichen goldgelben Tafeln, das Hydrat, $C_{18}H_{21}N_2 . OH$, ist unlöslich in Wasser, schmilzt bei 152—153° und ist unzersetzt flüchtig.

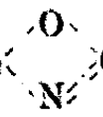
Diäthylanhydracetdiamidotoluoltrijodid, $C_{13}H_{19}N_2J_3$ (von Tubbe), durch Erhitzen von Anhydracetdiamidotoluol mit Jodäthyl auf 200—230° dargestelltt, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und schmilzt bei 111°. Das Monojodid, $C_{13}H_{19}N_2J$, ist leicht löslich, das Hydrat scheidet sich als theilweis erstarrendes Oel ab, das Chlorid ist zerfliesslich, das Platinsalz, $(C_{13}H_{19}N_2Cl)_2PtCl_4$, bildet bei 218° schmelzende, schwer lösliche Nadeln.

Anhydroverbindungen der Phenole (von Morse und Güssefeldt). Durch Erhitzen von *p*-Amidophenol mit Benzoylchlorid auf 130° wurde Benzoyl-*p*-Amidophenol, $C_6H_4OH . NHC_7H_5O$, als ein aus Eisessig in haarfeinen, bei 227° schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper erhalten. Dagegen liefert das beim Bezoyliren

des *p*-Nitrophenols entstehende Nitrophenolbenzoat (Schmelzp. 142°) bei der Reduktion *p*-Amidophenolbenzoat, $C_6H_4(NH_2).OC_7H_5O$, welches in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich ist, in farblosen Blättern krystallisirt, bei 153—154° schmilzt und in höherer Temperatur sich zersetzt. Beim Nitriren liefert das Benzoyl-*p*-Amidophenol eine Dinitroverbindung, welche in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich ist, in gelben bei 225° schmelzenden Nadeln krystallisirt und, wie ihre Zersetzung durch Soda zeigte, ein *m*-Nitrobenzoyl-*p*-Amidonitrophenol, $C_6H_3NO_2.OH.NH.CO.C_6H_4NO_2$ ist. Beim Kochen mit Soda wird sie nämlich in das Natriumsalz der Metanitrobenzoësäure, das sich zuerst ausscheidet und das Salz eines Amidonitrophenols zersetzt. Die Metanitrobenzoësäure wurde durch den Schmelzpunkt der freien Säure, durch das Baryumsalz und durch Ueberführung in die Amidosäure als solche identificirt. Das Amidonitrophenol, $C_6H_3NH_2.NO_2.OH$, aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln mit $1H_2O$, die beim schnellen Erhitzen bei 180° schmelzen, bei 170° wasserfrei werden, sich gelb färben und dann bei 206° schmelzen. Das Kaliumsalz, $C_6H_5N_2O_3K + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet ziegelrothe, seidenglänzende, luftbeständige Nadeln, die sich bei 205° zersetzen; das Natriumsalz, $C_6H_5N_2O_3Na + 2H_2O$, bildet gelbbraune, bei 190° sich zersetzende Nadeln; das Baryumsalz, $(C_6H_5N_2O_3)_2Ba + 4H_2O$, gelbe, ziemlich schwer in Wasser lösliche Nadeln, die sich bei 170° zersetzen. — Anhydrobenzamidophenol (Benzenylamidophenol),



(von Ladenburg bereits in *diesen Berichten* IX, 1526 eingehend beschrieben) entsteht sowohl beim Amidiren von *o*-Nitrophenolbenzoat als auch beim Erhitzen von Bezoyl-o-Amidophenol. Es verbindet sich bei keiner Temperatur mit Alkyljodiden. Das *o*-Nitrophenolbenzoat bildet farblose, bei 58° schmelzende Prismen. Bei der Reduktion giebt es sogleich die Anhydroverbindung. Beim Erhitzen von *o*-Amidobenzol mit Benzoylchlorid entsteht die Dibenzoylverbindung, $C_6H_4(NHC_7H_5O).OC_7H_5O$, neben der Anhydroverbindung, welche durch Ausziehen mit Petroleumäther entfernt werden kann. Das Dibenzoat schmilzt bei 176° und wird beim Kochen mit Bariumcarbonat in Benzoesäure und Benzoyl-*o*-Amidophenol $C_6H_4OH.NHC_7H_5O$ zerlegt. Letzteres krystallisirt in bei 167° schmelzenden Blättern (wobei ein theilweiser Uebergang in die Anhydroverbindung stattfindet), giebt keine Salze und liefert in eisessigsaurer Lösung mit stärkster auf —3 bis —5° abgekühlter und mit dem gleichen Volumen Eisessig versetzter Salpetersäure zusammengebracht eine Dinitroverbindung, $C_6H_2OH(NO_2)_2.NHC_7H_5O$, die in den meisten Lösungs-

mitteln schwer löslich ist, bei 220° schmilzt und zu einer leicht zersetzlichen Diamidoverbindung reducirt werden kann. Sie besitzt stark saure Eigenschaften. Ihr Kaliumsalz, $C_6H_2(NO_2)_2NHC_7H_5O.OK + 2H_2O$, bildet rothgelbe, leicht lösliche Nadeln, ebenso ihr Ammoniumsalz, $C_{13}H_8N_3O_6.NH_4 + H_2O$; ihr Bariumsalz, $(C_{13}H_8N_3O_6)_2Ba + 5H_2O$, bildet scharlachrothe Nadeln, ihr Magnesiumsalz, $(C_{13}H_8N_3O_6)_2Mg + 6H_2O$, orangerothe, ihr Zinksalz, $(C_{13}H_8N_3O_6)_2Zn + 3H_2O$, rothgelbe, ihr Silbersalz, $C_{13}H_8N_3O_6Ag$, dunkelrothe Nadeln. Mit Salzsäure auf 140° erhitzt geht diese Dinitroverbindung in die gewöhnliche Pikraminsäure (Dinitroamidophenol, Schmp. 167°) über, welche durch Diazotirung und Zerlegen der Diazoverbindung mit Alkohol in *a*-Dinitrophenol (Schmp. 114°) übergeführt wurde. Eigenthümlicherweise entsteht beim Kochen dieser Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure Pikrinsäure. Wird das Dinitrobenzamidophenol mit 5 Theilen Phosphoroxychlorid auf 130° erhitzt, so entsteht die Anhydroverbindung, $C_6H_2(NO_2)_2$  C_7H_5.

Dieselbe entsteht auch beim Eintragen von Benzoylpikraminsäure in 9 Theile stärkster Salpetersäure und bildet bei 218—219° schmelzende farblose Blättchen. Endlich wurde noch die Benzoylverbindung der Pikraminsäure dargestellt, welche farblose, bei 218° schmelzende Blättchen bildet, sich aber von dem oben besprochenen Dinitrobenzoylamidophenol dadurch unterscheidet, dass sie keine sauren Eigenschaften besitzt.

Pinner.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf gechlorte Chinone von Herm. v. Knapp und G. Schultz (*Ann.* 210, 164 — 191). Dem von Hrn. Knapp in *diesen Berichten* XIV, 1233 gegebenen Abriss ist das Folgende hinzuzufügen. Aus dem nach der Methode von Borgmann (*diese Berichte* VII, 60) dargestellten Trichlortoluchinon wurde mittelst Kalilauge die Chlortoluchinonsäure, $C_6Cl(OH)_2.O_2.CH_3$, dargestellt und in rothen, metallglänzenden, sublimirbaren, aber nicht ohne Zersetzung schmelzbaren Nadeln erhalten. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Trichlorchinon, $C_6HCl_3O_2$, wurde in geringer Menge und in unreinem Zustande das von Laurent aus Chloranil dargestellte Dichlordiamidochinon (Chloranilamid), $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$, erhalten. Anilin erzeugt beim Zusammenbringen mit Trichlorchinon Chlordianilidochinon, $C_6HCl(NHC_6H_5)_2O_2$, in braunschwarzen Nadeln, die in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe sich lösen und beim Kochen mit concentrirter Zinnchlorürlösung sich in weisse, feine Nädelchen von Chlordianilidohydrochinon umwandeln. Letzteres ist äusserst unbeständig, zersetzt sich bei 220 bis 225° und geht schon beim Umkrystallisiren wieder in das Chinon über. Das aus Chloranil und Ammoniak erhältliche Dichlordiamido-

chinon giebt beim Kochen mit Zinnchlorürlösung anscheinend ein sehr zersetzliches Hydrochinon in weissen Nädelchen, welches mit Essigsäureanhydrid unter anderen Produkten eine in langen Nadeln krystallisirende und bei 255° schmelzende Substanz liefert, welcher unter Reserve die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}N_2O_8$ zugeschrieben wird. Durch salpetrige Säure wird das Dichlordiamidochinon unter Verbreitung des Geruchs nach Chlorpikrin völlig zerstört. Chloranilanilid, $C_6Cl_2(NHC_6H_5)_2O_2$, liefert beim Kochen mit Zinnchlorür einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, der sich leicht oxydirt und der (ohne analytische Belege) als das entsprechende Hydrochinon angesehen wird. — Dichlornaphtochinon liefert mit Anilin Chlornaphtochinonanilid, $C_{10}H_4Cl(NHC_6H_5)O_2$, in langen, kupferrothen Nadeln, die bei 202° schmelzen, in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe sich lösen und mit Zinnchlorür eine bei 170 — 171° schmelzende, in trockenem Zustande beständige Substanz geben, die für das entsprechende Hydrochinon angesprochen wird und mit Essigsäureanhydrid eine bei 168 — 169° siedende Acetylverbindung bilden soll. Weder das Hydrochinon, noch dessen Acetylderivat sind analysirt worden.

Pinner.

Ueber Chlor- und Bromderivate des Chinons von S. Levy und G. Schultz (*Ann.* **210**, 133 — 164). Den von den Verfassern in *diesen Berichten* XIII, 1427 bereits kurz mitgetheilten Angaben aus der vorliegenden ausführlichen Abhandlung ist Folgendes hinzuzufügen. Die Darstellung des Monochlorhydrochinons geschieht am besten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine nicht zu verdünnte Lösung von Chinon in Chloroform. Das reine Chlorhydrochinon schmilzt bei 106° und siedet fast unzersetzt bei 263°, ist sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether, sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Chloroform löslich und krystallisirt in monosymmetrischen Blättchen [$a : b : c = 2.7675 : 1 : 2.3092$, $\beta = 62°3'$; beobachtete Formen: 0P (001), $\infty P\infty$ (100), $-P$ (111)]. Mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure auf 130° erhitzt liefert es ein gechlortes Chinizarin, welches auch in kochendem Alkohol unlöslich ist und aus Benzol in rothen, haarfeinen Nadeln krystallisirt. Versuche zur Darstellung von Jod-, Cyan- und Fluorhydrochinon aus Chinon und den drei Wasserstoffsäuren führten ebenso wie der Versuch, Jodchinon durch Einwirkung von Jod und Jodsäure oder Jod und Quecksilberoxyd auf Chinon zu erzeugen, zu negativen Resultaten. — Das α-Dichlorhydrochinon schmilzt bei 166°, sein Diacetat bildet weisse, bei 141° schmelzende, leicht in Aether und in kochendem Alkohol lösliche, monosymmetrische Nadeln, sein Dibenzoat feine, bei 185° schmelzende Nadeln. Das α-Dichlorchinon schmilzt bei 159° und hat, da dasselbe Dichlorchinon durch Oxydation des Amidoparadichlorbenzols

entsteht, die Constitution $C_6 H_2 O_2 Cl_2$ (1. 4. 2. 5). Das bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Tribromphenol zuweilen entstehende Dibromchinon bildet bei 122° schmelzende, gelbe, glänzende Blättchen, die an der Luft bald matt werden und nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether sich lösen. Trichlorbromhydrochinon, aus Trichlorchinon durch Einwirkung der Bromwasserstoffsäure erhalten, bildet weisse, bei 229° schmelzende, monosymmetrische Krystalle, die dem Tetrachlorhydrochinon isomorph sind, und liefert bei der Oxydation das von Benedikt (vergl. *diese Berichte* XIII, 2085) beschriebene Trichlorbromchinon, welches in gelben, dem Chloranil isomorphen Blättchen krystallisirt, bei ca. 160° sublimirt, in hoher Temperatur schmilzt und beim Behandeln mit Kalilauge in die von Krause (*diese Berichte* XII, 53) entdeckte Chlorbromanilsäure übergeht.

Plancr.

Ueber einige Derivate des Pyrocolls von G. L. Ciamician und L. Danesi (*Gazz. chim.* 1881, 330—332). Die Verfasser hoffen, aus dem Pyrocoll (s. *diese Berichte* XIV, 1108) zu einer Bromcarbopyrrolsäure, weiter zu einem Brompyrrol und von diesem zu einem Methylpyrrol zu gelangen, welches dann mit den Homopyrrolen des Dippel'schen Oeles verglichen werden könnte. Einstweilen haben sie nun das Monobrompyrocoll dargestellt, indem sie die Bromirung in geschlossenen Röhren bei 120° ausführten, den Röhreninhalt mit Wasser mischten, den erhaltenen Niederschlag in Essigsäure lösten, die Lösung mit Thierkohle entfärbten, mit Wasser ausfällten und aus dem so erhaltenen Gemenge von Bromkörpern das leichter flüchtige Monobrompyrocoll durch fraktionirte Sublimation gewannen. Bibrompyrocoll blieb als schwerer flüchtige Substanz im Rückstand. Das Monobrompyrocoll, $C_{10} H_5 Br N_2 O_2$, bildet schwach gelbliche, fast farblose Schüppchen von Perlmutterglanz, die sich in Aether und Eisessig leicht lösen und bei 190 — 192° schmelzen. Dem Pyrocoll schreiben die Verfasser die Formel $C_4 H_3 N . (CO)_2 . C_4 H_3 N$ zu.

Mylius.

Ueber β-Lutidin von C. Gr. Williams (*Chem. News* 44, 307 bis 309). Nachdem der Verfasser daran erinnert hat, dass die Beschreibung des β-Lutidins von ihm (*Trans. roy. soc. Edinburgh* 1855 und *Royal soc.* XIII, 305) gegeben worden sei, und Oechsner de Coninck im Jahre 1880 dieselbe wiederholt habe (*diese Berichte* XIII, 1996) und nachdem er darauf hingewiesen hat, dass eine von Boutlerow und Wischnegradsky unter den Produkten der trocknen Destillation des Cinchonins mit Alkalien aufgefundene, bei 166° siedende Base β-Lutidin sei, macht er über Letzteres noch folgende Mittheilungen. β-Lutidin polymerisirt sich beim Erwärmen mit Natrium ebenso wie Chinolin. Das hierbei zu erwartende β-Dilutidin wurde

zwar nicht rein erhalten, aber es konnten Platinsalze dargestellt werden, welche einen dem Salze des β-Dilutidins entsprechenden Platingehalt besassen. Mit Silbernitrat giebt β-Lutidin die Verbindung $3(C_7H_9N)AgNO_3$. Salzsaures β-Lutidin und Uranylchlorid verbinden sich zu $2(C_7H_9NHCl).Ur_2O_2Cl_2$, schwefelsaures β-Lutidin und Uranylsulfat zu $2(C_7H_9N)H_2SO_4.Ur_2O_2(SO_4)_3$. β-Lutidinpikrat bildet gelbe Nadeln. Durch Einwirkung von Chlor und Jod bei 100° auf β-Lutidin scheint Trichlor-β-Lutidin zu entstehen. Mylius.

Ueber Verbindungen von Kohlehydraten mit Alkalien von Th. Pfeiffer und B. Tollens (*Ann.* 210, 285—309). Um Anhaltspunkte zur Feststellung der Molekulargrösse der zur Stärkegruppe gehörenden Kohlehydrate zu gewinnen, haben Verfasser die Natrium- und Kaliumverbindungen der Stärke selbst, ferner des Amylodextrins, Inulins und Dextrins dargestellt. Setzt man zu mit Wasser angerührter Stärke Natronlauge, so erhält man, wie schon Béchamp gefunden hat, eine durchsichtige Gallerte und auf Zusatz von Alkohol Abscheidung eines zähen Körpers, der bei wiederholtem Verreiben mit Alkohol, schliesslich mit Aether allmählich körnig und pulverig wird. Diese Verbindung ist amorph, von alkalischer Reaktion, in kaltem Wasser löslich und giebt mit Jod und etwas Säure sofort die blaue Jodstärkereaktion. Sie zersetzt sich schon bei wiederholtem Lösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol, so dass ihr Natriumgehalt beständig sinkt (bei einem Versuch, wobei das Lösen stets in möglichst wenig Wasser erfolgte, wurde nach siebenfachem Lösen und Fällen nur noch 1.4 pCt. Na gefunden), andererseits schliesst die direkt gefällte Verbindung überschüssiges Natriumhydrat ein, welches durch Auswaschen mit Alkohol nicht entfernt werden kann. Verfasser haben daher angenommen, dass sie bei zweimaligem Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol zu einer nahezu reinen Verbindung gelangen, weil sie dabei die übereinstimmendsten Resultate erhielten. Die Verbindung zieht sehr leicht Kohlensäure an und es muss daher der Zutritt von kohlensäurehaltiger Luft bei ihrer Darstellung möglichst vermieden werden. Die Zusammensetzung der Verbindung deutet auf die Formeln $C_{24}H_{39}NaO_{20}$ oder $C_{24}H_{41}NaO_{21}$. Der in gleicher Weise dargestellten Kaliumverbindung entspricht am besten die Formel $C_{24}H_{31}KO_{21}$. — In gleicher Weise haben die Verfasser aus Rohrzucker durch Zusatz von Natriumalkoholat zu dessen wässriger Lösung, Fällen mit Alkohol und wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol das weniger zersetzliche Rohrzuckernatrium dargestellt und dessen Zusammensetzung als am meisten der Formel $C_{12}H_{21}NaO_{11}$ entsprechend gefunden. — Ferner wurde nach der Methode von Nägeli (*Ann.* 173, 218) durch Zusammenstehenlassen von Stärke mit 12procentiger Natronlauge das Amylodextrin dargestellt, nach verschiedenen Methoden, ausser der von Nägeli angegebenen noch durch

Diffusion in Alkohol, durch Ausfrierenlassen seiner Lösung u. s. w., zum Krystallisiren zu bringen versucht und aus den verschiedenen Präparaten die Natriumverbindung dargestellt. Es ergaben aber die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Amylodextrinpräparate so verschiedene Natriumverbindungen, dass aus dem Gehalt an Natrium ein Schluss auf die Molekulargrösse des Amylodextrins nicht gezogen werden konnte. — Dextrin, nach O'Sullivan's Vorschrift aus Stärke und Malz bei 65° dargestellt, liefert eine Natriumverbindung $C_{12}H_{19}O_{10}Na$ und eine Kaliumverbindung $C_{12}H_{19}O_{10}K$, (wenn beide nur über Schwefelsäure getrocknet wurden.) Endlich lieferte das Inulin eine Natriumverbindung, der am besten die Formel $C_{12}H_{19}O_{10}Na$ entspricht, während dessen Kaliumverbindung weit mehr Kalium enthielt, als diese Formel voraussetzt. Pfaner.

Jodwismuthverbindungen organischer Basen von K. Kraut (*Ann.* **210**, 310—327). Verfasser hat aus einer grösseren Zahl von Basen die Niederschläge, welche sie in jodwasserstoffsaurer Lösung mit Jodwismuthkalium geben, untersuchen lassen. Das Jodwismuthkalium war bereitet worden durch Auflösen von 80 g *Magisterium Bismuthi* in 200 ccm Salpetersäure (d = 1.18), Eingiessen dieser Lösung in eine Auflösung von 272 g Jodkalium in möglichst wenig Wasser, starkes Abkühlen der Lösung, um einen grossen Theil des Salpeters ausfrieren zu lassen und Auffüllen der abgegossenen Flüssigkeit zu einem Liter. Die Flüssigkeit muss im Dunkeln aufbewahrt werden. Die theils amorphen, theils krystallinischen Niederschläge wechseln in ihrer Zusammensetzung je nach dem Mengenverhältniss der angewandten Componenten und zersetzen sich fast stets beim Auswaschen mit Wasser unter Bildung von Wismuthoxyjodid, erleiden dagegen durch Alkohol keine oder geringe Zersetzung.

Methylamin. Lässt man die Wismuthlösung zu überschüssigem Methylaminjodhydrat fliessen, so erhält man die Verbindung $5(CH_3NH_2 . HJ) . 3BiJ_3$ als mikrokrystallinischen, zinnoberrothen Niederschlag. Dagegen entsteht beim Zutropfen der Methylaminsalzlösung zur Wismuthlösung die Verbindung $3(CH_3NH_2HJ) . 2BiJ_3$. Dimethylamin liefert, wenn es im Ueberschuss vorhanden ist, die Verbindung $5[(CH_3)_2NH . HJ] . 3BiJ_3$. Ist dagegen die Wismuthlösung im Ueberschuss, so erhält man $3[(CH_3)_2NH . HJ] . 2BiJ_3$. Ausserdem können noch andere Verbindungen mit geringerem Dimethylamingehalt durch Waschen der Fällung mit Weingeist gewonnen werden. Dasselbe Verhalten zeigt Trimethylamin, welches sowohl die Verbindung $5[(CH_3)_3NHJ] . 3BiJ_3$ als $3[(CH_3)_3NHJ] . 2BiJ_3$ in carminrothen Krystallen liefert Tetramethylammoniumjodid giebt nur die Verbindung $3[(CH_3)_4NJ] . 2BiJ_3$ als amorphen, zinnoberrothen Niederschlag. Triäthylamin giebt die Verbindung $(C_2H_5)_3NHJ . BiJ_3$ in scharlachrothen, flächenreichen, kurzen Prismen. Diäthyl-

glycocolläther giebt einen theerartigen Niederschlag, der aus jodwasserstoffhaltigem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt und $3[CH_2N(C_2H_5)_2 . CO_2C_2H_5 . HJ] . 2BiJ_3$ zusammengesetzt ist. Triäthylglycocoll giebt ebenfalls eine theerartige Fällung, die aus Weingeist in hochorangegelben, matten, rechtwinkligen Tafeln krystallisirt: $3[CH_2N(C_2H_5)_3J . CO_2H] . 2BiJ_3$, während aus der Mutterlauge die Verbindung $CH_2N(C_2H_5)_3J . CO_2H . BiJ_3$ in haarförmigen, glänzenden Krystallen anschiesst. Trimethylglycocoll giebt eine Verbindung in haarförmigen Krystallen, der die Zusammensetzung $4[CH_2N(CH_3)_3 . CO_2] . 3HJ . 2BiJ_3$ zukommen soll. Piperidin giebt einen braunen Niederschlag, der aus Weingeist in metallglänzenden Blättchen krystallisirt: $3C_5H_{11}N . HJ . 2BiJ_3$. Acetylpiperidin giebt die aus Weingeist in carminrothen Krystallen zu erhaltende Verbindung $C_5H_{10}N(C_2H_3O)HJ . BiJ_3$. Triäthylsulfinjodid liefert bei überschüssig verwendeter Base die schon durch Weingeist leicht zersetzliche, mikrokrystallinische, orangegelbe Verbindung $3[(C_2H_5)_3SJ] . 2BiJ_3$, bei Anwendung genau äquivalenter Mengen die aus Weingeist umzukrystallisirende carminrothe Verbindung $(C_2H_5)_3SJ . BiJ_3$, endlich bei überschüssig angewendetem Fällungsmittel die gleichfalls carminrothe Verbindung $2[(C_2H_5)_3SJ] . 3BiJ_3 . 9H_2O$. Anilin liefert nur die eine Verbindung $C_6H_7N . HJ . BiJ_3$ als dunkelrothen, krystallinischen Niederschlag, ebenso Metatoluidin und Paratoluidin $C_7H_9N . HJ . BiJ_3$. Dimethylanilin endlich liefert bei Anwendung überschüssiger Base die Verbindung $2[C_6H_5N(CH_3)_2HJ] . BiJ_3$, die beim Umkrystallisiren aus Weingeist übergeht in $4[C_6H_5N(CH_3)_2 . HJ] . 3BiJ_3$, bei anhaltendem Auswaschen mit 15procentigem Weingeist aber in $C_6H_5N(CH_3)_2 . HJ . BiJ_3$. Bei Anwendung gleicher Moleküle von Base und Wismuthsalz erhält man die Verbindung $3[(C_6H_5N(CH_3)_2 . HJ] . 2BiJ_3$, bei überschüssigem Wismuthsalz $6[C_6H_5N(CH_3)_2HJ] . 5BiJ_3$. Planer.

Zur Kenntniss des Morphins von E. v. Gerichten und Hugo Schrötter (*Ann.* 210, 396). Erhitzt man Morphin mit der 10fachen Menge Zinkstaub in einem Verbrennungsrohr möglichst rasch, so entweicht viel Ammoniak und Trimethylamin, und es destillirt eine dicke, braune Flüssigkeit, welche der Hauptmenge nach aus Phenanthren, ferner aus Pyrrol, Pyridin, anscheinend Chinolin und in geringer Menge aus einer Base besteht, welche als Phenanthrenchinolin, $C_{17}H_{11}N$, (nach einer Platinbestimmung) angesprochen wird. Das Destillat wurde nämlich in Aether gelöst, die Lösung mit Salzsäure ausgeschüttelt, nach Verjagung des Aethers mit Wasserdämpfen destillirt und so der Kohlenwasserstoff isolirt, welcher durch Ueberführung in sein Chinon und in Diphensäure als Phenanthren erkannt wurde. Die salzsaure Lösung der Basen wurde eingeengt, alkalisch gemacht und im Dampfstrom destillirt, wobei zuerst Trimethylamin und Pyridin,

schliesslich Phenanthrenchinolin überging. Letzteres ist leicht in Alkohol, Aether etc. mit intensiv blaugrüner Fluorescenz löslich, sein Chlorhydrat besitzt in verdünnter Lösung intensiv grüne Fluorescenz.

Flückiger.

Ungefähre Analyse der Frucht von Omphalocarpum Procera, von W. A. H. Naylor (*Pharm. Journ. trans.* 1881, No. 598, S. 477). Ausser Kautschuk, Harz, Glycose, Fett und anderen, allgemein verbreiteten Pflanzenbestandtheilen, wurde ein saponinartiges Glycosid gefunden, das durch seine Löslichkeit in Alkohol sich noch mehr dem Monesin als dem Saponin ähnlich erwies, und Omphalocarpin, welches stickstofffreie, in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser schwer, in Aether und Chloroform leicht lösliche, bei 130° ohne Schmelzung zersetzbare, nicht glycosidische, mit Schwefelsäure eine purpurrothe Lösung liefernde Krystalle bildet. Mylius.

Phytolacca dioica von Ballant (*J. Pharm. Chim.* [5] 4, 232 bis 234 nach *Chem. soc.* 1881, II, 1151). In 100 Theilen von dem Saft der Früchte genannter Pflanze ist enthalten: 0.45 Chlorophyll, Wachs u. s. w., 3.2 reducirender, 11.2 nicht reducirender Zucker, 2.6 organische Säure, 4.4 Gummi, 0.89 Albuminkörper, 1.86 unorganische Salze. Mylius.

Aspidium rigidum enthält nach W. J. Bowman (*Pharm. J. trans.* [3] 12, 263—264 nach *Chem. soc.* 1881, II, 1152) in seinem Rhizom Filixsäure, Fett, Gerbstoff, Glycose, Gummi, Pectin und Stärke. Mylius.

Ueber die wirksamen Bestandtheile des Podophyllins von Valerian Podwyssotzki (*Pharm. Zeitschr. Russl.* 1881. No. 12, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50). Aus dem Podophyllin des Handels hat der Verfasser nachstehende Bestandtheile abgeschieden:

Pikropodophyllin. Seidenartige, zarte Krystalle von 200 bis 210° Schmelzpunkt, welche sich leicht in Chloroform, Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in Spiritus von 50—75 pCt., nicht in Wasser, Terpenthinöl und Petroleumäther lösen. Beim Verdampfen der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung verwandelt es sich in eine Säure. Es besitzt die Wirkungen des Podophyllins. Zusammengesetzt ist es aus 67.71 pCt. Kohlenstoff, 5.31 pCt. Wasserstoff und 26.98 pCt. Sauerstoff.

Podophyllotoxin löst sich in heissem Wasser und schwachem Spiritus, Chloroform und Aether, nicht in Petroleumäther. Beim Erkalten seiner wässrigen Lösung wird es als Flocken, beim Verdünnen der alkoholischen Lösung in Pulverform ausgeschieden. Krystallisirt ist es nicht zu erhalten. Es hat saure Reaktion auf Pflanzenfarben und zerfällt mit Alkalien und Erdalkalien in Pikropodophyllin und Pikropodophyllinsäure. Das Podophyllotoxin ist der Hauptträger der physiologischen Wirkungen des Podophyllins. Es wirkt

stärker als das Pikropodophyllin, weil es leichter löslich ist als dieses. Zusammensetzung: 67.62 pCt. C, 7.46 pCt. H, 24.92 pCt. O.

Die Pikropodophyllinsäure ist harzartig, löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Aether, etwas in heissem, nicht in kaltem Wasser, ist vollkommen wirkungslos auf den thierischen Körper, löst sehr leicht Pikropodophyllin, von dem sie daher schwierig zu trennen ist, und bildet sich durch Zersetzung des Podophyllotoxins durch Alkalien unter Abscheidung von Pikropodophyllin.

Podophylloquercetin krystallisirt in kurzen, gelben Nadeln mit Metallglanz, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und Chloroform, in Alkalien mit gelber Farbe, wird an der Luft allmählich grün, schmilzt bei 247—250° unter theilweiser Sublimation und Zersetzung, färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün, wird aus den Lösungen durch Bleiacetat orangegelb gefällt und verhält sich überhaupt dem Quercetin von Hlasiwetz ähnlich. Es enthält 59.37 C und 4.01 H.

Podophyllinsäure ist die schon lange bekannte, braune, harzartige, in Alkohol und Chloroform lösliche, in Aether, Wasser und Petroleumäther unlösliche, im Podophyllin enthaltene Masse, welcher keine physiologischen Wirkungen zukommen. Ausserdem wurde Oel und ein cholesterinartiger Körper gefunden.

Um das Podophyllotoxin darzustellen, wird Podophyllumwurzel mit Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur erschöpft, der Destillationsrückstand des Auszuges mit 2 Volumen absoluten Aethers gemischt, wodurch Podophyllinsäure ausfällt, mit der zwanzifachen Menge Petroleumäther versetzt, das ausgefallene Podophyllotoxin bei 35° getrocknet, in der geringsten Menge Chloroform gelöst und abermals mit Petroleumäther gefällt. Aehnlich kann das Podophyllotoxin aus dem käuflichen Podophyllin gewonnen werden, wird jedoch dann nicht von gleicher Reinheit erhalten. — Zur Darstellung des Pikropodophyllins bedient man sich des Chloroformauszuges aus Podophyllumwurzel oder käuflichem Podophyllin. Derselbe wird eingedampft, mit Petroleumäther ausgekocht, in Alkohol gelöst, mit Kalkhydrat im grossen Ueberschuss gemischt, zur Trockne verdampft, der zerriebene Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und aus dem Filtrat durch Concentriren oder Wasserzusatz das Pikropodophyllin abgeschieden. Um es zu reinigen, wird es mit 50procentigem Spiritus, welchem etwas Ammoniak zugesetzt ist, gewaschen. — Schliesslich werden ausser der auf die oben angegebenen Eigenschaften gegründete Darstellung des Podophylloquercetins noch viele Einzelheiten über die physiologischen Wirkungen und die Art der Verwendung mitgetheilt, welche im Original eingesehen werden müssen. Mylius.

Zur Pikrotoxinfrage von L. Barth und M. Kretschy (*Monatsh. f. Chem.* 1881, 796—810). Gegen die Behauptungen von

Paterno und Oglialoro (*diese Berichte* XIV, 539), dass das Pikrotin (Barth und Kretschy) nicht $C_{25}H_{30}O_{12}$, sondern $C_{15}H_{18}O_7$, und das (alte) Pikrotoxin keine Mischung, sondern eine Verbindung von Pikrotin und Pikrotoxinin, $\left.\begin{matrix}C_{15}H_{17}O_6\\C_{15}H_{17}O_6\end{matrix}\right\rangle O$, sei, halten die Verfasser die Zuverlässigkeit ihrer Versuche und die Richtigkeit ihrer Folgerungen aufrecht. Sie betonen, dass es richtig sei, die Analysen so auszuwählen, wie sie gethan, dass ihr Pikrotin rein gewesen sein müsse, weil es nicht giftig wirke, das Pikrotin von Paterno und Oglialoro aber nicht rein gewesen sein könne, weil es, verunreinigt durch Pikrotoxin, erhebliche Giftigkeit besessen habe (nach Chirone Vincenzo, *Ricerche sperimentali sulla azione biologica della Picrotina*, 1880). Gleich unreine Präparate (von gleichem Kohlenstoffgehalt) wie die von Paterno und Oglialoro besassen in der That giftige Wirkungen. Die Bildung von Pikrotoxid, dem Polymeren des (neuen) Pikrotoxins, aus dem Pikrotin von Paterno und Oglialoro hänge mit der Verunreinigung zusammen. Dass die von ihnen analysirten Körper rein, daher auch die von ihnen ermittelte Zusammensetzung die richtige sei, ergebe sich auch daraus, dass weder Piktrotin, noch das neue Pikrotoxin mit Krystallwasser krystallisiren, so lange sie, nach ihrer Ansicht, unrein seien. Der Schmelzpunkt komme, um die Reinheit der Substanzen zu erweisen, im vorliegenden Falle gar nicht in Betracht, da derselbe bei jedem der beiden Bestandtheile durch Verunreinigung mit dem anderen in ganz verschiedener Weise beeinflusst werde. Versuche, die von ihnen gegebenen Formeln durch Darstellung von Derivaten zu stützen, haben die Verfasser, doch vergebens ausgeführt. Auch die Arbeit von Schmidt und Löwenhardt (*diese Berichte* XIV, 817) wird in den Bereich der Polemik gezogen. Mylius.

Ein eigenthümliches Alkaloïd aus der Rinde der Cinchona cuprea von B. H. Paul und A. J. Cownley (*Pharm. Journ. trans.* 1881, No. 599, S. 497). In der Rinde der *Cinchona cuprea* haben die Verfasser bei Gelegenheit der Chininfabrikation ein Alkaloïd gefunden, welches in Aether schwer löslich ist, aus dieser Lösung in dünnen Blättchen, auch in Nadeln krystallisirt, ein schwerlösliches, in Nadeln krystallisirendes Sulfat und ein schwerlösliches Tartrat liefert.

Ein neues Chinaalkaloïd fand auch W. G. Whiffen (*Pharm. Journ. trans.* 1881, No. 599, S. 497) in der Rinde von *Cinchona cuprea* (siehe vorstehendes Referat). Er beschreibt es wie oben geschehen und theilt ausserdem mit, dass es leicht löslich ist in verdünntem Ammoniak, dass es mit concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali eine grüne Lösung giebt, das Sulfat sich leichter als Chininsulfat, aber schwerer als das Cinchonidinsalz löst, die Lösungen die grüne Chininreaktion mit Chlor und Ammoniak geben, dass die sauren Lösungen flouoresciren und endlich die specifische

Drehung $[\alpha]_j = 221^0$ beträgt. Wegen dieser bedeutenden Wirkung auf das polarisirte Licht nennt der Verfasser die Base Ultrachinin.

Myllus.

Notiz über eine Verbindung von Chinin und Chinidin von C. H. Wood und E. L. Barret (*Chem. News.* 45, 6). Die Verfasser theilen, angeregt durch die vorstehend referirten Abhandlungen mit, dass sie in der *Cinchona cuprea*, trotzdem sie einige Hundert Muster der Rinde untersucht hätten, kein neues Alkaloïd finden könnten. Die von ihnen untersuchten Rinden enthielten neben Chinin ausnehmend viel Chinidin. Beide Alkaloïde bildeten eine Verbindung zu gleichen Molekülen, welche, schwerer löslich in Aether als jeder der beiden Bestandtheile, auskrystallisiren, wenn man 1 Theil Chinin in 30—40 Theilen Aether löst und hierauf soviel einer gesättigten, ätherischen Chinidinlösung zugefügt, als 1 Theil der Base entspricht. 100 Theile Aether lösen 0.5 Theile dieser Verbindung. Die darin enthaltenen Basen lassen sich als Sulfate durch Krystallisation trennen. Dadurch wollen die Verfasser aber die Existenz der neuen Base nicht bestreiten (*Chem. News* 45, 33).

Myllus.

Ueber die Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Mononatriumglycerat von W. F. Loebisch und A. Looss (*Monatsh. für Chem.* 2, 782—795). Um mittelst der Berthelot'schen Synthese der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Kaliumhydrat, welche von Geuther zur Synthese höherer Fettsäuren aus den Natriumalkoholaten benutzt worden ist (vergl. *diese Berichte* XIII, 1356) Dioxybuttersäure gemäss der Gleichung $C_3H_7O_3Na + CO = C_4H_7O_4Na$ darzustellen, haben die Verf. Kohlenoxyd auf Natriumglycerat, welches sie nach der Methode von Letts (*diese Berichte* V, 259) aus Natriumäthylat und Glycerin bereitet und durch Erhitzen auf 250° völlig alkoholfrei gemacht hatten bei 180° einwirken lassen und dabei als Hauptprodukt Isopropylglycol, $CH_3.CHOH.CH_2OH$, daneben in geringer Menge Methylalkohol, Kohlensäure, Ameisensäure und Normalbuttersäure erhalten. Es entstehen demnach im Grossen und Ganzen dieselben Produkte, wie bei der trockenen Destillation des Natriumglycerats oder auch des Glycerins mit Natriumhydrat (vergl. Bêlohoubek, *diese Berichte* XII, 1872).

Pinner.

Darstellung des Dinatriumglycerates von W. F. Loebisch und A. Looss (*Monatsh. für Chem.* 2, 842). Verfasser haben auf folgendem Wege das Dinatriumglycerat dargestellt. Unter absolutem Alkohol fein zerriebenes Natriumglycerat wird mit der berechneten Menge Natriumäthylat mehrere Stunden am Rückflusskühler im Wasserstoffstrom gekocht und schliesslich im Wasserstoffstrom auf 180° erhitzt, um die letzten Alkoholreste zu verjagen. Es bildet eine weisse, äusserst leicht und unter Erwärmung zerfliessliche Masse.

Pinner.

Ueber weitere Fälle von Synthesen der Sulfhydantoïne mittelst Thioglycolsäure von Rud. Andreasch (*Monatsh. f. Chem.* **2**, 775—781). Wie früher aus Thioglycolsäure und Cyanamid das Sulfhydantoïn selbst, so hat Verfasser jetzt aus Thioglycolsäure und Phenylcyanamid das Phenylsulfhydantoïn, $C(NH)\begin{cases}N(C_6H_5).CO\\ S---\quad---CH_2\end{cases}$ dargestellt und dasselbe mit dem von Meyer (*diese Berichte* X, 1965) aus Thioharnstoff und Chloracetanilid gewonnenen (Schmp. 178°) identisch gefunden. Ausserdem wurde noch aus Thioglycolsäure und Allylcyanamid das Allylsulfhydantoïn dargestellt. Zur Vergleichung wurde daneben nach der gebräuchlichen Methode durch Erwärmen von Allylsulfoharnstoff mit Monochloressigsäure das Chlorhydrat des Allylsulfhydantoïns, welches sternförmig gruppirte Prismen bildet, und daraus sowohl durch Silberoxyd, wie durch genaue Neutralisation mit Natronlauge das freie Allylsulfhydantoïn bereitet und mit den nach der ersteren Methode gewonnenen identisch gefunden. Pinner.

Wachs und butterartige Substanz vom Epicarpium der Olivenfrucht von E. Mingioli (*Gazz. chim.* 1881, 496—501). Aus dem ätherischen Auszuge des Epicarps der Olive fällt Schwefelkohlenstoff eine Masse, welche an heissen Alkohol eine beim Erkalten sich daraus pulvrig abscheidende Substanz abgiebt, während ein Theil ungelöst bleibt. Der in Alkohol übergehende Theil ist ein in Aether, Chloroform, Benzol und Terpentinöl leicht, in Alkohol schwer lösliches, in Schwefelkohlenstoff unlösliches Wachs von 98—100° Schmelzpunkt, die zurückbleibende Substanz ein butterweiches, leicht verharzendes, in 300 Theilen Alkohol lösliches Fett. Mylius.

Physiologische Chemie.

Untersuchungen zur Frage der Bildung von freiem Stickstoff im thierischen Organismus von Hans Leo (*Pflüger's Arch.* **26**, 218—236). Leo untersuchte die Expiration von Kaninchen. Sie athmeten durch mit Kalilauge beschickte Ventile mittelst Trachealcanäle an einem von Pflüger construirten, im Original abgebildeten Apparat von kleinem Volum (unter 500 ccm), welcher mit reinem Sauerstoff gefüllt wurde. Die expirirten brennbaren Gase wurden in einem mit Kupferoxyd gefüllten Glasrohr verbrannt und die Verbrennungsprodukte in den Kaliventilen absorbirt. Aus dem am Schluss

der einige Stunden dauernden Versuche im Apparate befindlichen Stickstoff wurde eine Ausscheidung von 0.01 g N pro Kilo Thier in 24 Stunden berechnet, entsprechend ca. 0.55 pCt. des gesammten Eiweissumsatzes. Dieser niedrige Werth — $^1/_{12}$ des von Seegen und Nowak (*diese Berichte* XII, 1703) gefundenen — wurde erhalten, wenn durch geeignete Cautelen die Diffusion von N aus dem Darm, von den freien Körperoberflächen u. s. w. möglichst beseitigt war.

Herter.

Zur Aufklärung gegen Prof. Carl von Voit von E. Pflüger (*Pflüger's Arch.* 26, 289—292). Betrifft das von von Voit in seinen Versuchen über das Stickstoffgleichgewicht angewandte Verfahren der Harnstofftitrirung, enthält auch kritische Bemerkungen zu einer Arbeit von Gruber (*Zeitschr. f. Biol.* 17, 78).

Herter.

Ueber das Schicksal des Kohlenoxydes bei der Entgiftung nach Kohlenoxydeinwirkung von Edwin Kreis (*Pflüger's Arch.* 26, 425 — 442). Das in das Blut aufgenommene Kohlenoxyd wird nach Cl. Bernard (*Leç. sur les subst. tox.*, Paris 1857, p. 157) und Gréhant (*Gaz. méd.* 1879, 472) durch die Lungen wieder ausgeschieden. Kreis konnte bei CO-vergifteten Fröschen in der Exspirationsluft CO nicht mit Sicherheit constatiren, auch wurde von Kaninchen, denen CO subcutan injicirt wurde, kein Kohlenoxyd ausgeathmet, entsprechend der Angabe von Pokrowsky (*Virchow's Arch.* 30, 525), dagegen wurde nach Transfusion von CO-haltigem Blut — welche übrigens nicht schädlich wirkt — von Kaninchen $^1/_5$ bis $^1/_4$ des eingeführten CO durch die Lungen ausgeschieden, und zwar in den ersten 2 bis 3 Stunden. Der Hauptmenge des aufgenommenen Kohlenoxyds entledigt sich der Organismus aber durch chemische Umwandlung des Giftes. Dafür sprechen Versuche, in denen Mäuse in einem 5 — 7 L haltenden Glascylinder 2 bis $4^1/_2$ Tage in $^1/_8$ — $^1/_3$ pCt. CO-haltiger Luft lebten — die ausgeathmete Kohlensäure wurde durch Kali absorbirt — und 6.7 bis 8.7 ccm CO zum Verschwinden brachten; 100 Bienen lebten in $^1/_3$ pCt. CO-haltiger Luft $1^1/_2$ Tage und brachten 9.3 ccm Kohlenoxyd zum Verschwinden; ähnliches zeigten Versuche mit anderen Insecten. Das verschwundene CO geht in CO_2 über nach Pokrowsky (*l. c.*), welcher bei Kaninchen nach CO-Vergiftung vermehrte CO_2-Ausscheidung beobachtete. Kreis machte dieselbe Beobachtung an Fröschen und schliesst sich Pokrowsky's Anschauung an. — Die Bestimmung des CO in der Luft geschah durch Verbrennung zu CO_2 und Titrirung der letzteren nach Pettenkofer-Schulze. Zur Bestimmung im Blute wurde das CO durch Stickoxyd oder Luft ausgetrieben und wie oben titrirt. Der spectroskopische Nachweis nach Hoppe-Seyler misslingt nach Kreis, wenn das Blut zu weniger als 47 — 49 pCt. mit CO gesättigt ist; er wandte eine 20 — 40 fache

Verdünnung mit Wasser an. (Vgl. auch Masia, *Virchow's Arch.* 84, 439). Herter.

Ueber das Absterben pflanzlichen Plasmas unter verschiedenen Bedingungen von O. Loew und Th. Bokorny (*Pflüger's Arch.* 26, 50 — 59). In Fortsetzung ihrer Untersuchungen, *diese Berichte* XIV, 2589, studirten Verfasser die Reduktion alkalischer Silberlösung (0.01 g $AgNO_3$ in 1 L aq. dest. + 5 ccm gesättigten Kalkwassers) durch Zellen von Algen, welche durch die verschiedensten Agentien zum Absterben gebracht waren. Das Protoplasma verlor die reducirende Wirkung nicht immer zugleich mit der sichtbaren Zerstörung der Struktur; inbezug auf die Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden; zu erwähnen ist hier noch, dass nach Verfassern auch alkalische Gold-, Platin- und Quecksilberlösungen durch lebendes Protoplasma reducirt werden, Palladium- und Osmiumlösungen nicht. Herter.

Ein Beitrag zur Kenntniss der Milch von L. Hermann (*Pflüger's Arch.* 26, 442—444). Milch wird bei Filtration durch menschliche Ureter (Hoppe-Seyler, *Virchow's Arch.* 17, 421, 1859) und Thoncylinder (Zahn, *Pflüger's Arch.* 2, 598, 605, 1868 und Kehrer, *Arch. f. Gynaek.* 2, 5, 1871) fast ganz resp. ganz caseïnfrei. Daraus kann nicht mit Sicherheit auf den ungelösten Zustand des Caseïns in der Milch geschlossen werden, denn Versuche von Dupré zeigten, dass der blosse Zusatz von gepulverten Batterie-Thonzellen sowie von Thierkohle der Milch ebenfalls das Caseïn (zugleich mit Fett) entzieht. Herter.

Ueber die Wirkung des Azobenzols auf den Thierkörper, sowie über einige Veränderungen des Blutfarbstoffs von L. Saarbach (*Med. Centralbl.* 1881, 705 — 708). Azobenzol bewirkt nach Baumann und Herter (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 1, 267) Hämoglobinurie, nach Saarbach enthält das Blut Methämoglobin bei wiederholter Darreichung kleiner Dosen. Da bei Nitrobenzolvergiftung dieselbe Erscheinung beobachtet wurde, so glaubt Saarbach den Uebergang von Azobenzol in Nitrobenzol annehmen zu dürfen, welchen er ausserhalb des Organismus durch Einleiten von Ozon in geschmolzenes Azobenzol herbeiführte. — Verfasser giebt Beschreibung und Abbildung der Spectralerscheinungen verschiedener Derivate des Blutfarbstoffs. Er studirte die Einwirkung von Kaliumchlorat (Marchand, *Virchow's Arch.* 57, 488) und Schwefelammonium auf Blut, ferner die Reduktion der durch Nitroverbindungen aus Hämatin erzeugten Produkte, sowie der alkoholischen und wässrigen Lösungen von Kohlenoxyd-Hämatin (vgl. Popoff, *Med. Centralbl.* 1868, 657). Herter.

Ueber die Oxydation des Phenols beim Pferde etc. von Immanuel Munk im Verein mit König, Ludewig und Straube

(*Du Bois-Reymond's Arch.* 1881, 460—465). Beim Hunde können nach Tauber (*diese Berichte* XII, 699), Schaffer (*l. c.* XI, 2143), Auerbach (*Virchow's Arch.* 77, 226, 1879) bei Einfuhr von Phenol 30.5 — 62.3 pCt. desselben, je nach der Grösse der Dosen, aus dem Harn wiedergewonnen werden. Pferde sind nach Munk weniger empfindlich gegen Phenol als Hunde. (Vgl. Munk und Tereg, *Du Bois-Reymond's Arch.* 1880, Suppl.-Bd., S. 18). Einem Pferd von 350 kg konnten 20—40 g ohne Schaden gegeben werden; im Harn erschienen davon — neben der normalen Phenolmenge von 3.5—7.3 g pro die — 46 bis 53.3 pCt. Bei Zugabe von 50—75 g Salzsäure (spec. Gew. 1.124) fanden sich 58.8 pCt. des eingeführten Phenols im Harn wieder, nach dem Weglassen der Säure nur noch 45.8 pCt. Verfasser schliesst daraus, dass durch Herabsetzung der Alkalescenz der Gewebe beim Pferd resp. bei Herbivoren die Oxydationsprocesse beeinträchtigt werden. Da nun Auerbach (*l. c.*) bei Hunden dieselbe Wirkung nach Zufuhr von Natriumcarbonat beobachtete, so sieht Verfasser hierin einen Beweis für eine principielle Verschiedenheit des Stoffwechsels bei Carnivoren und Herbivoren. Herter.

Untersuchung über Einfluss der Muskelarbeit auf Zucker- und Harnstoffausscheidung im Diabetes mellitus von Hermann Oppenheim (*Pflüger's Arch.* 26, 259—263). Eine Diabeteskranke der schweren Form schied bei gleichmässiger kohlehydratarmer Diät an Ruhetagen täglich über 200 g Zucker im Harn aus, neben 46.5 bis 69.5 g Harnstoff, nach Liebig-Pflüger titrirt; die Ausfuhr an Stickstoff und an Wasser überstieg die Einfuhr. An Arbeitstagen (Wasserpumpen) war die Zuckerausscheidung nicht wesentlich beeinflusst, die Harnstoffausscheidung erschien gesteigert: 59.4—79.0 g pro die. Ein Theil der Bestimmungen wurde von Antweiler ausgeführt.

Herter.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Kohlensäureausscheidung und die Lebensfähigkeit der Frösche in sauerstoffloser Luft von Hermann Aubert (*Pflüger's Arch.* 26, 293 bis 323). Im Anschluss an Pflüger's Untersuchungen (*l. c.* 10, 314, 1875 und 14, 73, 1877) stellte Aubert Versuche an Fröschen an, welche in sauerstofffreiem Stickstoff unter einer Glasglocke über Quecksilber abgeschlossen waren. Die ausgeschiedene Kohlensäure, welche sich in der Glocke zu 0.5 pCt., höchstens zu 1.3 pCt. anhäufte, wurde schliesslich durch Titriren nach Pettenkofer's Verfahren mit den Modifikationen von F. Schulze (H. Aubert, *l. c.* 6, 541, 1872) bestimmt. Vorversuche mit atmosphärischer Luft (Tabelle I, p. 298) zeigten die Zunahme der Kohlensäureausscheidung mit ansteigender Temperatur (Moleschott, *Unters. z. Naturl.* 2, 315, 1857, Hugo Schulz, *Pflüger's Arch.* 14, 78, 1877). In Aubert's Versuchen stieg die Kohlensäure von 17 mg pro kg und Stunde bei 1.5° auf 160 mg

bei 27° ($Q = \frac{17}{1.5} = 10.1$; $Q = \frac{160}{27} = 6$). Der grosse Einfluss, welchen Körperbewegungen der Thiere auf die CO_2-Ausscheidung ausüben, lassen die Einwirkung der Temperatur nicht ganz rein hervortreten. In sauerstofffreier Luft (durch Schütteln mit schwefelsaurem Manganoxydul und concentrirter Natronlauge sowie mit pyrogallussaurem Kali hergestellt) war zunächst die CO_2-abgabe nicht geringer als in atmosphärischer Luft (Tab. IV, p. 306); sie stieg von 36 mg bei 3.6° auf 180 mg bei 19.5°. Die gesammten Lebensthätigkeiten gingen in Temperaturen unter 15° Stunden bis Tage lang in O-freiem Gas unbehindert vor sich. Je höher die Temperatur, um so eher erlischt die Bewegungsfähigkeit und damit die CO_2-Ausscheidung, bei Temperaturen über 25° binnen einer halben Stunde. Länger fortgesetzte Versuche (Tab. V, p. 309) zeigten, dass innerhalb gewisser Grenzen bis zum Eintritt des scheintodten Zustandes annähernd gleiche absolute Mengen CO_2 in O-freiem Gas ausgeschieden werden; es scheint also im Organismus ein bestimmter Vorrath von Verbindungen aufgespeichert zu sein, welcher zur Bestreitung des Aufwandes für die animalen Funktionen dient, und dessen Verbrauch von der Höhe der Temperatur beeinflusst wird, aber von der Sauerstoffaufnahme unabhängig ist. Herter.

Untersuchungen über die Gase der Lebergalle von J. J. Charles (*Pflüger's Arch.* 26, 201—218). In Ergänzung der Untersuchungen von Pflüger (*l. c.* 2, 156) und Bogoljubow (*Med. Centralbl.* 1869, 657), welche sich fast nur auf Blasengalle bezogen, arbeitete Verfasser an der aus temporären Fisteln gewonnenen Lebergalle. Er fand bei Kaninchen O + N: 0.98 — 1.43 pCt. — darin nur Spuren O nach Pflüger und Hoppe-Seyler —, CO_2: 102.37 — 111.66 pCt.; bei Hunden O + N: 0.97 — 1.74 pCt., CO_2: 46.55 — 100.15 pCt. (die Werthe auf 1 m Druck bezogen). Es scheint sich Bogoljubow's Ansicht zu bestätigen, dass die Lebergalle reicher an CO_2 ist als die Blasengalle. Herter.

Erklärung von S. Wolffberg (*Pflüger's Arch.* 26, 479 — 480), **Antwort darauf** von E. Pflüger (*l. c.* 481—482). Betrifft die Geschichte der Lehre vom thierischen Stoffwechsel in seinen Beziehungen zur physiologischen Oxydation. Herter.

Zur Chemie der Blutkörperchen von L. Wooldridge (*Du Bois-Reymond's Arch.* 1881, 387—411).

I. Das Stroma der Blutscheibe. Nach Auflösung des Hämoglobins der rothen Blutkörperchen hinterbleibt das »Stroma« derselben als farblose Scheibe. In diesen nach Wooldridge's Verfahren isolirten Scheiben fand sich Cholesterin, Lecithin, Paraglobulin (fällbar durch NaCl und $MgSO_4$, in 5procentiger NaCl-Lösung bei 66 — 70°

gerinnend) und eine Verbindung eines Eiweisskörpers mit einer Nucleïnartigen Substanz.

II. Quantitative Bestimmung der farblosen Blutkörperchen gelingt nach Wooldridge durch Auffangen des frischen Blutes im gleichen Volum halbgesättigter $MgSO_4$-lösung (zur Verhinderung der Gerinnung), Auflösung des Hämoglobins durch Aetherzusatz und Wägen der durch Centrifugiren und Auswaschen mit ätherhaltigem Wasser isolirten farblosen Körperchen. In 100 ccm Hundeblut wurden so 0.39—0.83 g Leucocyten gefunden; das defibrinirte Blut lieferte nur 0.11—0.45 g, eine Bestätigung der Lehre, dass dieselben Material zur Fibrinbildung liefern. Pepton, Hunden in das Blut gespritzt, verschwindet schnell aus dem Plasma (Schmidt-Mülheim, *diese Berichte* XIII, 934, Fano, *l. c.* XIV, 2698). Wooldridge fand in solchem »Peptonblut« ein grösseres Gewicht farbloser Zellen als in normalem (im Verhältniss von 0.46 g zu 0.59 resp. von 0.39 zu 0.57 g), bestätigte also die Vermuthung Fano's, dass eingespritztes Pepton von den Leucocyten aufgenommen wird.

III. Die Umformung farbloser Zellen in Faserstoff. Die durch Auskneten von Lymphdrüsen mit 0.5 pCt. NaCl-lösung gewonnenen und durch Centrifugiren gereinigten Lymphzellen geben ein Gerinnsel auf Zusatz von Salz, von Wasser, sowie auch von »Peptonblut«, nicht von normalem Blutserum; das erhaltene Fibrin quillt nicht in 0.2 pCt. HCl wie das gewöhnliche. Zum Produkt dieser Gerinnung scheint das Plasma kein Material zu liefern. Einspritzung von Lymphzellen in das circulirende Blut verursacht keine Fibrinbildung.

Herter.

Ueber die antiseptischen Eigenschaften der Zimmtsäure von J. B. Barnes (*Pharm. journ. trans.* 1881, No. 598, S. 477). Die vom Verfasser angestellten Versuche bestätigen die antiseptische Wirksamkeit der Zimmtsäure, welche durch Untersuchungen von Fleck bereits bekannt geworden war, lassen aber Vergleiche mit andern Desinfectionsmitteln vermissen. Bezüglich des Inhalts muss auf das Original verwiesen werden.

Myllus.

Die letzten Entdeckungen von Selmi (*Mon. scient.* 1882, 70) mitgetheilt durch Vernon. Diastatisches Ferment im Eieralbumin. Wenn Eiweiss mit 3 Volumen Wasser, darauf mit einer zur Fällung ausreichenden Menge Alkohol versetzt wird, so bleibt im Filtrat eine Substanz, welche in wässriger Lösung Stärke in Zucker zu verwandeln vermag. — Künstliche Diastase, d. h. eine Mischung von Albuminkörpern und Phosphaten, welche im Stande ist, lösliche Stärke zu verzuckern, erhält man, wenn man das wie oben

beschrieben gefällte Albumin auf dem Filter mehrmals mit Wasser wäscht, mit verdünnter Lösung von saurem Natriumphosphat aufkocht und filtrirt. Das so erhaltene Filtrat wandelt dreimal so viel lösliche Stärke in Zucker um, wie eine reine Lösung von saurem Natriumphosphat. Mylius.

Analytische Chemie.

Die Anwendbarkeit der Habel-Fernholz'schen Methode zur Bestimmung der Chloride auf pathologische Harne von G. Firnig (*Pflüger's Arch.* 26, 263—288). Verfasser giebt eine Kritik der verschiedenen Methoden der Chlorbestimmung im Harn und zeigt durch Vergleichung der in verschiedenen pathologischen Harnen ausgeführten Bestimmungen nach Habel-Fernholz (*diese Berichte* XIII, 2441; bei diesem Verfahren, welches ca. ½ Stunde erfordert, muss das Eiweiss durch Kochen entfernt werden) und nach Mohr-Salkowski die allgemeine Anwendbarkeit ersterer Methode. Die Differenzen betrugen 0.0005—0.004 pCt. NaCl. — Um Verluste bei der Veraschung diabetischer Harne nach Salkowski zu vermeiden, empfiehlt Fernholz nach Pflüger, auf 10 ccm Harn 6 g Sand zuzusetzen, welcher durch starkes Glühen, Kochen mit Salzsäure und Auswaschen mit heissem Wasser gereinigt wurde. Herter.

Ueber die Harnstoffbestimmung mit unterbromigsaurem Natron von Ferd. Aug. Falck (*Pflüger's Arch.* 26, 391—408). Falck erhält aus reinen Harnstofflösungen mit 2, resp. 1 und 0.5 pCt. Harnstoff 99.2 resp. 99.27 und 99.91 pCt. des darin enthaltenen Stickstoffs (0.1 g Harnstoff geben bei 0° und 760 mm Druck 37.14 ccm Stickstoff; bei der Correktion der Gasvolumina wurde der Barometerstand nicht auf 0° reducirt). Diese günstigen Resultate schreibt Falck mit Forster (*diese Berichte* XI, 1695) der Stärke der angewandten Bromlauge zu (45 ccm Brom und 400 ccm Natronlauge von 1.282 spec. Gew. gemischt und nach dem Erkalten mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt). Aus Harnsäure erhielt er 47.87 pCt. des Stickstoffs mittelst Natriumhypobromit (Hüfner 47.1 pCt.), aus Kreatinin 37.56 pCt. (Schleich 37.52 pCt.). — Der von Falk benutzte, im Original abgebildete Apparat ist eine Modification des von Simpson und O. Keefe construirten (*Journ. chem. soc.* 1877 1, 538; *Fehling's Handwörterbuch* 571). Herter.

Quantitative Bestimmung von Harnstoff durch alkalische Hypochlorite und Hypobromite von Theo G. Wormley (*Chem. News* 45, 27). Die Abhandlung, in welcher die Anwendung eines

Knop'schen Azotometers von nicht gerade verbesserter Construction (nach R. Apjohn, *Chem. News* 81, 37) empfohlen wird, enthält kaum wesentlich neues. Mylius.

Ueber Säugethierknochenasche von Brookmann (*Repert. anal. Chem.* 1881, 353). Die Knochenaschen von Pferd, Rind, Schaf und Schwein enthalten im Mittel 40.5 pCt. P_2O_5, 54.1 CaO, 0.9 MgO, 1.8 CO_2, 2.7 Alkalien, Fluor, Chlor, Schwefelsäure, Kieselsäure und Eisen. Mylius.

Die Versammlung behufs Berathung der Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Formen der Phosphorsäure (*Chem. Zeit.* 1881, No. 52 und 53) ist im wesentlichen zu nachstehenden Beschlüssen gelangt: Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure. Zwanzig Gramm des betreffenden Superphosphats werden in einer Reibschale mit Wasser wiederholt angeschlämmt und (ohne starkes Drücken) mit dem Pistill vertheilt, in eine Literflasche gespült. Nach Beendigung dieser Operation wird sofort bis zur Marke aufgefüllt. Gewöhnliche Superphosphate ohne einen erheblichen Gehalt an zurückgegangener Phosphorsäure werden 2 Stunden unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur digerirt. Das Volumen des ungelöst bleibenden Rückstandes bleibt bei der späteren Berechnung unberücksichtigt. — Bei Superphosphaten, deren Phosphorsäuregehalt nicht erheblich mehr als 20 pCt. beträgt, werden 200 ccm. Filtrat mit 50 ccm essigsaurem Ammonium (100 g reines essigsaures Ammon und 100 ccm *Acetum concentratum* auf 1 Liter) behufs Abscheidung des phosphorsauren Eisens und der phosphorsauren Thonerde versetzt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird abfiltrirt, dreimal mit heissem Wasser gewaschen, geglüht, gewogen und zur Hälfte als aus Phosphorsäure bestehend, berechnet. Bei Superphosphaten von erheblich mehr als 20 pCt. löslicher Phosphorsäure werden 100 ccm Filtrat nach dem Verdünnen durch 100 ccm destillirtes Wassers mit 50 ccm essigsauren Ammons ersetzt und es wird alsdann wie oben verfahren.

Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure ist in allen Superphosphaten zulässig, welche nicht mehr als 1 pCt. Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd oder Thonerde enthalten. Zur Titration wird eine aus salpetersaurem Uran bereitete Lösung verwendet. Zur Herstellung der Normalconcentration (1 ccm Uran = 0.005 P_2O_5) löst man 1000 g reines salpetersaures Uran in 28 200 ccm Wasser und versetzt zur Abstumpfung der meistens vorhandenen kleinen Mengen freier Salpetersäure mit 100 g essigsaurem Ammon. Die Titerstellung dieser Lösung erfolgt entweder gegen eine wie oben angegeben bereitete Lösung eines ca. 16 pCt. lösliche Phosphorsäure enthaltenden, vollkommen eisenfreien Superphosphats oder gegen eine Lösung von 7.5 g Tricalciumphosphat in einer entsprechenden Menge Schwefelsäure. Bei der Titerstellung sind dieselben Mischungsverhält-

nisse der Phosphorsäurelösung mit essigsaurem Ammon einzuhalten, wie bei der Untersuchung des Superphosphates. In jedem Falle wird der Phosphorsäuregehalt der Titerflüssigkeit nach der Molybdänmethode festgestellt.

Zur Ausführung der Titrirung werden 50 ccm der vom phosphorsauren Eisenniederschlage abfiltrirten, durch das Waschwasser des letzteren nicht verdünnten Lösung des zu untersuchenden Superphosphats (darin 40 ccm ursprüngliche Lösung und 10 ccm essigsaure Ammonlösung) verwendet. Die Endreaktion wird nach jedesmaligem lebhaftem Aufkochen über der freien Flamme oder nach dem Einsenken in ein kochendes Wasserbad auf einer weissen Porcellanplatte entweder durch fein geriebenes Blutlaugensalz oder eine täglich frisch zu bereitende Lösung desselben festgestellt. — Die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure beschliesst man wie bisher nach Abesser, Jani und Märcker auszuführen und eine von Wagner vorgeschlagene abgekürzte Methode einstweilen zur Prüfung zu empfehlen (s. d. folgende Referat). Hinsichtlich der citratlöslichen Phosphorsäure kommt man zu dem Schlusse, dass alle bisherigen Vorschläge unzureichend seien, man wolle jedoch erforderlichen Falles nach dem Vorschlage Wagner's 5 g Superphosphat mit 100 ccm Citratlösung nach Petermann zerdrücken und in einen 250 ccm fassenden Kolben spülen, eine Stunde bei 38—40° digeriren, mit Wasser auffüllen und die Phosphorsäure dann entweder in der Lösung oder im Rückstande bestimmen. Hinsichtlich der gewöhnlichen Knochenmehle bleibt man bei dem alten Verfahren, nur wird das Glühen fermentirter Knochenmehle als unstatthaft erklärt, statt dessen die nasse Oxydation mit Kaliumchlorat vorgezogen wird. In gleicher Weise sollen Fischguano, Fleischdünger und ähnliche Rohstoffe behandelt werden. Bei dieser Oxydation mit Kaliumchlorat ist Salpetersäure und wenig Salzsäure zu verwenden, wenn die Phosphorsäurebestimmung gewichtsanalytisch, nur Salzsäure, wenn sie maassanalytisch ausgeführt werden soll. Von der Abscheidung der Kieselsäure nach Ausführung der nassen Oxydation nimmt man Abstand.

Mylius.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure nach P. Wagner von R. Kissling (*Chem. Zeit.* 1882, 63). Der Verfasser hat nach dem von Wagner vorgeschlagenen, abgekürzten Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure mit den Resultaten der gewöhnlichen Methoden übereinstimmende Zahlen erhalten. Die Methode ist folgende: 25 ccm kieselsäurefreie Phosphatlösung, in welcher 0.1—0.2 g P_2O_5 enthalten sind, werden mit soviel Ammoniumnitrat und Molybdänlösung versetzt, dass in der Gesammtflüssigkeit 15 pCt. Ammoniumnitrat und auf 0.1 g P_2O_5 nicht unter 50 ccm der Molybdänlösung vorhanden sind. Nach dem Erhitzen auf 80—90° und Stehenlassen während einer Stunde wird filtrirt und mit verdünnter Ammo-

niumnitratlösung ausgewaschen. Der Niederschlag wird in soviel Ammoniak von 2.5 pCt. gelöst, dass die Gesammtmenge 75 ccm beträgt. In diese Lösung werden auf 0.1 g P_2O_5 10 ccm Magnesiamischung bekannter Concentration unter Umrühren eingetröpfelt und der Niederschlag nach 2stündigem Stehenlassen abfiltrirt. Mylius.

Zur Scheidung und volumetrischen Bestimmung des Bleis von M. E. Haswell (*Repert. anal. chem.* 1881, 324—327). Bleioxyd und Bleicarbonat entfärben schwach alkalische Permanganatlösung unter Abscheidung eines braunen, Mangan und Blei enthaltenden Niederschlages, auch wenn an Stelle von Alkali überschüssiges Zinkoxyd gegenwärtig ist. 5Pb sind im Stande auf diese Weise $K_2Mn_2O_8$ zu zersetzen. Nach diesem Verhältniss verläuft der Process bei der darauf gegründeten Titrirung des Bleis, welche folgendermassen ausgeführt wird, nachdem der Titer einer Permanganatlösung auf dieselbe Weise ermittelt worden ist. Die Bleiverbindung wird in Nitrat verwandelt, die etwa überschüssige Salpetersäure durch Verdampfen beseitigt, nach dem Auflösen ein Ueberschuss von Zinkoxydschlamm und die Permanganatlösung unter Schütteln zugefügt, bis die Lösung über dem sich bräunenden Niederschlag schwachroth erscheint. Unter Erwärmen und Schütteln und schliesslich Erhitzen zum Kochen wird nun mit dem Chamäleonzusatz fortgefahren, bis auch nach 1 Minute langem Kochen die rothe Farbe der Lösung erhalten bleibt. Mangan, Cobalt, Nickel, Eisenoxydul und Kupfer (letzteres durch seine Farbe) stören diesen Process. Um das Blei von Kupfer zu trennen, genügt Fällung durch kohlensaures Ammonink. Der Grad der Genauigkeit des Verfahrens lässt sich aus den Angaben nicht recht ersehen, da nur kleine Mengen Blei (0.01—0.02 g) angewendet worden sind. Mylius

Analyse der Soolquelle Kammin von Bensemann (*Repert. d. analyt. Chem.* 1881, No. 24, p. 374). Die Soole des neu zu errichtenden Soolbades Kammin in Pommern enthält in 1000 Gewichtstheilen:

Schwefelsaures Calcium .	0.2070	Gewichtstheile.
Brommagnesium . . .	0.0350	»
Jodmagnesium	0.0006	»
Chlorcalcium	1.4588	»
Chlorkalium	0.1574	»
Chlornatrium	29.0046	»
Chlorlithium	0.0050	»
Chlormagnesium . . .	0.5534	»
Tert. Calciumphosphat .	0.0020	»
Calciumcarbonat . . .	0.1754	»
Magnesiumcarbonat . .	0.2019	»
Strontiumcarbonat . .	Spuren	»
Ferrocarbonat	0.0241	»
Mangancarbonat . . .	0.0064	»
Kieselsäure	0.0065	»
Thonerde	0.0026	»
	31.8407	Gewichtstheile.

Die Soole enthält Schwefelwasserstoff und Kohlensäure in geringer, nicht bestimmbarer Menge. Proskauer.

Ueber eine mögliche Ursache der im Sauerstoffgehalte der Luft beobachteten Schwankungen von Edward W. Morley (*Americ. Journ. of Science* XXII, 417). Verfasser untersuchte während dreizehn Monaten der Jahre 1880 und 1881 täglich den Sauerstoffgehalt der Luft zu Hudson, Ohio. Er konnte keine Beziehung zwischen den Schwankungen des Sauerstoffgehaltes und der Windrichtung zur Zeit der Probenahme beobachten; bei genauer Betrachtung der jeweilig herrschenden Druckvertheilung glaubt er die Ansicht gerechtfertigt, dass eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes stets mit einem Zuflusse von Luft aus höheren Schichten der Atmosphäre zusammenfalle. Schertel.

Ueber Jolly's Hypothese bezüglich der Ursache der Schwankungen im Sauerstoffgehalte der Luft von Edward W. Morley (*Americ. Journ. of Science* XXII, 429). Verfasser unterzieht die Ansicht Jolly's, dass die Luft von vermindertem Sauerstoffgehalte aus Zuflüssen von tropischen Zonen stamme, in welchen der Sauerstoffverbrauch durch Oxydationsprocesse grösser sei, als die Sauerstofferzeugung durch Processe der Vegetation, einer eingehenden Kritik und stellt derselben die im vorstehenden Referate erwähnte Hypothese gegenüber, gestützt auf den Satz Dalton's, dass in einer verticalen Säule einer Mischung zweier Gase von verschiedener Dichtigkeit das schwerere Gas an der Basis, das leichtere nach oben in grösserem Verhältnisse vorhanden sei. Schertel.

Apparat zur raschen Analyse von Gasgemengen von Arthur H. Elliott (*Chem. News* 44, 289). Der Apparat zeigt nach Einrichtung und Handhabung die grösste Aehnlichkeit mit den (vom Verfasser nicht genannten) Apparaten von Bunte und Hempel, und entbehrt entscheidender Vortheile des letzteren. Schertel.

Quantitative Bestimmung der Chlorsäure von Becker (*Repert. d. anal. Chem.* 1881, No. 24, S. 377—378). Der Verfasser prüfte die in der Literatur publicirten Methoden und erlangte besonders durch Reduktion der Chlorate in neutraler Lösung mittels reinen Eisenvitriols sehr gute Resultate. Proskauer.

Ueber die Zersetzung der Oxalsäure durch Königswasser von Antonio Longi (*Gazz. chim.* 1881, 506—512). Der Verfasser theilt eingehend mehrere Versuchsreihen mit, aus denen hervorgeht, dass Oxalsäure durch Kochen mit Königswasser zum Theil, aber nicht leicht ganz zerstört wird. Daran anschliessend beschreibt er eine Methode des qualitativen Nachweises jener Säure, bei welcher er die zuvorige Anwendung von oxydirenden Agentien vermeidet. Mylius.

Die Anwendung der aräometrischen Fettbestimmungsmethode für Magermilch von Soxhlet (*Zeitschr. d. landw. Vereines in Bayern* 1882, Heft 1, 18—21; vergl. *diese Berichte* XIV, 375). Die laktobutyrometrische und aräometrische Fettbestimmung eignen sich nicht, den Fettgehalt der Magermilch zu ermitteln, indem erstere erst bei einem Fettgehalt der Milch über 1.1 pCt., letztere von über 2.1 pCt. angewandt werden kann. Bei einer Milch, die nicht mehr als 1 pCt. Fett besass, gelang es dem Verfasser nicht, die Aetherfettschicht zur Abscheidung zu bringen; es bildet sich beim Schütteln einer solchen Milch mit der vorgeschriebenen Kalilauge und Aether eine dicke, gallertartige Masse, in welcher der Aether emulsionsartig suspendirt bleibt. Setzt man aber einer solchen Milch 20—25 Tropfen einer Seifenlösung (bereitet aus 15 g von der Masse einer Stearinkerze, 25 ccm Alkohol und 10 ccm Kalilauge von 1.27 specifischem Gewicht, und diese Lösung mit Wasser auf 100 ccm verdünnt) hinzu und verfährt so, wie früher (*l. c.*) angegeben, so sammelt sich die Aetherfettlösung bald als klare Schicht an der Oberfläche an. — Verfasser hat auf Grund von Versuchen mit centrifugirten Magermilchproben von 0.16—2.10 pCt. Fett, je um 0.24 pCt. im Fettgehalte verschieden, die nachstehende Tabelle entworfen; die Versuche wurden genau so ausgeführt, wie seiner Zeit die mit ganzer Milch angestellten. — Das specifische Gewicht des aus fettfreier Milch abgeschiedenen Aethers wurde dem gleichgesetzt, welches gefunden wurde, als Wasser, Kalilauge und wasserhaltiger Aether genau so wie die entsprechende Mischung mit Milch behandelt wurde; das specifische Gewicht solchen Aethers ist geringer, als das bei 17.5° mit Wasser gesättigten Aethers, nämlich 0.7211 gegen 0.7226 (die verdünnte Lauge entzieht dem Aether merkwürdigerweise Wasser). Auch für die aus Magermilch abgeschiedene Aetherfettlösung beträgt die Correktur für einen Grad Celsius über oder unterhalb 17.50° je + resp. — 1°. Das für diese Methode passende Aräometer giebt die Grade von 21.1—43 an, entsprechend den specifischen Gewichten von 0.721 bis 0.743[1]).

[1]) Zu beziehen bei Johannes Greiner in München.

Tabelle

angebend den Fettgehalt der Magermilch in Gewichtsprocenten nach dem specifischen Gewichte der Aetherfettlösung bei 17.5° C. [1]).

Spec. Gew.	Fett pCt.	Spec. Gew.	Fett pCt.	Spec. Gew.	Fett pCt.	Spec. Gew.	Fett pCt.	Spec. Gew.	Fett pCt.	Spec. Gew.	Fett pCt.
21.1	0.00	25.1	0.38	29.1	0.75	33.1	1.11	37.1	1.48	41.1	1.88
21.2	0.01	25.2	0.39	29.2	0.76	33.2	1.12	37.2	1.49	41.2	1.89
21.3	0.02	25.3	0.40	29.3	0.77	33.3	1.13	37.3	1.50	41.3	1.90
21.4	0.03	25.4	0.40	29.4	0.78	33.4	1.14	37.4	1.51	41.4	1.91
21.5	0.04	25.5	0.41	29.5	0.79	33.5	1.15	37.5	1.52	41.5	1.92
21.6	0.05	25.6	0.42	29.6	0.80	33.6	1.15	37.6	1.53	41.6	1.93
21.7	0.06	25.7	0.43	29.7	0.80	33.7	1.16	37.7	1.54	41.7	1.94
21.8	0.07	25.8	0.44	29.8	0.81	33.8	1.17	37.8	1.55	41.8	1.95
21.9	0.08	25.9	0.45	29.9	0.82	33.9	1.18	37.9	1.56	41.9	1.96
22.0	0.09	26.0	0.46	30.0	0.83	34.0	1.19	38.0	1.57	42.0	1.97
22.1	0.10	26.1	0.47	30.1	0.84	34.1	1.20	38.1	1.58	42.1	1.98
22.2	0.11	26.2	0.48	30.2	0.85	34.2	1.21	38.2	1.59	42.2	1.99
22.3	0.12	26.3	0.49	30.3	0.86	34.3	1.22	38.3	1.60	42.3	2.00
22.4	0.13	26.4	0.50	30.4	0.87	34.4	1.23	38.4	1.61	42.4	2.01
22.5	0.14	26.5	0.50	30.5	0.88	34.5	1.24	38.5	1.62	42.5	2.02
22.6	0.15	26.6	0.51	30.6	0.88	34.6	1.24	38.6	1.63	42.7	2.03
22.7	0.16	26.7	0.52	30.7	0.89	34.7	1.25	38.7	1.64	42.6	2.04
22.8	0.17	26.8	0.53	30.8	0.90	34.8	1.26	38.8	1.65	42.8	2.05
22.9	0.18	26.9	0.54	30.9	0.91	34.9	1.27	38.9	1.66	42.9	2.06
23.0	0.19	27.0	0.55	31.0	0.92	35.0	1.28	39.0	1.67	43.0	2.07 [1])
23.1	0.20	27.1	0.56	31.1	0.93	35.1	1.29	39.1	1.68		
23.2	0.21	27.2	0.57	31.2	0.94	35.2	1.30	39.2	1.69		
23.3	0.22	27.3	0.58	31.3	0.95	35.3	1.31	39.3	1.70		
23.4	0.23	27.4	0.59	31.4	0.95	35.4	1.32	39.4	1.71		
23.5	0.24	27.5	0.60	31.5	0.96	35.5	1.33	39.5	1.72		
23.6	0.25	27.6	0.60	31.6	0.97	35.6	1.33	39.6	1.73		
23.7	0.25	27.7	0.61	31.7	0.98	35.7	1.34	39.7	1 74		
23.8	0.26	27.8	0.62	31.8	0.99	35.8	1.35	39.8	1.75		
23.9	0.27	27.9	0.63	31.9	1.00	35.9	1.36	39.9	1.76		
24.0	0.28	28.0	0.64	32.0	1.01	36.0	1.37	40.0	1.77		
24.1	0.29	28.1	0.65	32.1	1.02	36.1	1.38	40.1	1.78		
24.2	0 30	28.2	0.66	32.2	1.03	36.2	1.39	40.2	1.79		
24.3	0.30	28.3	0.67	32.3	1.04	36.3	1.40	40.3	1.80		
24.4	0.31	28.4	0.68	32.4	1.05	36.4	1.41	40.4	1.81		
24.5	0.32	28.5	0.69	32.5	1.05	36.5	1.42	40.5	1.82		
24.6	0.33	28.6	0.70	32.6	1.06	36.6	1.43	40.6	1.83		
24.7	0.34	28.7	0.71	32.7	1.07	36.7	1.44	40.7	1.84		
24.8	0.35	28.8	0.72	32.8	1.08	36.8	1.45	40.8	1.85		
24.9	0.36	28.9	0.73	32.9	1.09	36.9	1.46	40.9	1.86		
25.0	0.37	29.0	0.74	33.0	1.10	37.0	1.47	41.0	1.87		

Proskauer.

[1]) Vom specifischen Gewichte 43 an bis 66, also von 2.07 pCt. bis 5.12 pCt. Fett, siehe die Tabelle *diese Berichte* XIV, p. 377.

Anstatt der vollständigen Zahlen für das specifische Gewicht sind entsprechend den Angaben der Spindelskala auch hier nur die 2, 3 und 4 Decimale angeführt; die Zahl 43.0 entspricht z. B. dem specifischen Gewichte 0.7430.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Zinks mit Schwefelnatrium bei Anwendung von Phenolphtalein als Indikator von C. A. M. Balling (*Chemik. Zeit.* 1882, 62). Die bei der früher mitgetheilten Art, das Zink zu titriren (*diese Berichte* XIV, 1728), nothwendige Neutralität der Lösung erreicht der Verfasser jetzt dadurch, dass er letztere in dem Zustande verwendet, in welchem sie sich nach Abscheidung der Sesquioxyde durch kohlensauren Baryt befindet. Mylius.

Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds von K. Stammer (*Chem. Zeit.* 1882, 63). Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass Bleisulfat sich in Bleiessig, nicht aber in Bleizucker löst. Mylius.

Weingeistmischprobe der ätherischen Oele von H. Hager (*Pharm. Centralh.* 1882, 11—13). Der Verfasser giebt eine Anleitung, um an der Hand einer von ihm aufgestellten Tabelle durch den Grad der Löslichkeit eines ätherischen Oeles in Alkohol dessen Identität oder Reinheit festzustellen. Die Einzelheiten müssen dem Original entnommen werden. Mylius.

Ein Apparat zur Destillation von Quecksilber im Vacuum von A. W. Wright (*American Journal of Science* XXII, 479). Die Beschreibung undZeichnung dieses sehr einfachen Apparates muss in der Originalabhandlung nachgesehen werden. Schertel.

Ueber eine neue secundäre (electrical storage) Batterie von Henry Sutton (*Chem. News* 44, 298). Amalgamirtes Blei mit Kupfer in Kupfervitriollösung werden als neue Combination vorgeschlagen. Werden nach Erschöpfung der Lösung die Pole gewechselt, so geht das niedergeschlagene Kupfer wieder in Lösung und das Bleihyperoxyd erfährt Reduktion. Die mit Löchern versehenen Platten der beiden Metalle werden, durch Gummiband getrennt, übereinander gelegt und zu einer Spirale gerollt. Schertel.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Wismuths als Oxalat von M. M. Pattison Muir und C. E. Robbs (*Chem. Soc.* 1882, 1—4). Die Fällbarkeit des Wismuths aus seinen Lösungen durch oxalsaures Kali als $Bi_2(C_2O_4)_3 . K_2C_2O_4$ (von Reis, *diese Berichte* XIV, 1176) haben die Verfasser zu einer volumetrischen Methode verwendet, indem sie das Wismuthsalz in essigsaurer Lösung durch einen geringen Ueberschuss einer titrirten Lösung von Kaliumoxalat fällen und den Ueberschuss der Oxalsäure mittelst Permanganat bestimmen. Ausreichend scharfe Zahlen werden erhalten, wenn man das Wismuth als salpetersaures (nicht salzsaures) Salz mit möglichst geringem Säureüberschuss anwendet, Essigsäure zusetzt, mit der normalen Kaliumoxalatlösung aus der Bürette so lange versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, dann von derselben noch einige Cubikcentimeter zufügt, zum bestimmten Volum auffüllt, filtrirt und das Filtrat titrirt. Ein

Ueberschuss des Oxalats muss vermieden werden, weil dadurch etwas von dem schwerlöslichen Doppelsalz gelöst werden kann. Mylius.

Die Einwirkung von Wasser auf Wismuthjodid als Vorlesungsversuch von M. M. Pattison Muir (*Chem. Soc.* 1882, 4). Um den Einfluss von Temperatur, Zeit und Mengenverhältniss auf den Gang chemischer Umsetzungen zu zeigen, wird Bismuthoxyd mit concentrirter Jodwasserstoffsäure geschüttelt und von der Flüssigkeit in 1) ein Becherglas mit 100 ccm kalten Wassers, 2) ein Becherglas mit ebensoviel Wasser von 90—100°, 3) in ein solches mit 500 ccm kalten Wassers gegossen. Der Inhalt von 1) wird braun durch BiJ_3, von 2) roth durch krystallisches BiOJ und 3) ebenfalls roth durch BiOJ. Allmählich geht dann das braune BiJ_3 in Becher 1) in rothes BiOJ über. Mylius.

Bestimmung kleiner Mengen Arsen im Schwefel von H. Schaeppi (*Chem. Industrie* 1881, 409—410). Zur Bestimmung des Arsens im Schwefel wird derselbe gepulvert, mit etwas Salpetersäure befeuchtet, mit heissem Wasser ausgewaschen, bei 70—80° 1/4 Stunde mit ammoniakalischem Wasser digerirt, filtrirt und im Filtrat je nachdem Grade der erforderten Genauigkeit entweder 1) die ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat im Ueberschuss versetzt, das niedergefallene Schwefelsilber nach dem Ansäuern mit Salpetersäure abfiltrirt, als Chlorsilber gewogen und das Resultat nach der Gleichung $As_2S_3 + (Ag_2O)_6 = (Ag_3AsO_3)_2 + (Ag_2S)_3$ berechnet; oder 2) die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure genau neutralisirt, stark verdünnt und von einer titrirten Silberlösung so lange zugefügt, bis eine Probe mit Kaliumchromat einen rothen Fleck giebt und berechnet nach $As_2S_3 + 3Ag_2O = As_2O_3 + 3Ag_2S$; oder 3) man führt dieselbe Reaktion colorimetrisch aus. Mylius.

Ueber Theeasche von J. C. Bell (*Analyst* 1882, 7). 58 Theemuster gaben im Durchschnitt 6.62 pCt. Asche (Minimum 5.68, Maximum 8.46). Davon waren in Wasser löslich durchschnittlich 49 pCt. (Minimum 32.70, Maximum 61.34). Die Alkalität der Asche betrug, als Kali ausgedrückt, im Durchschnitt 20.72 pCt. (Minimum 16.00, Maximum 30.57). Mylius.

Ueber die Bestimmung von neutralem Fett, Palmitinsäure und Oelsäure im Palmöl von Fr. Sear (*Chem. News* 44, 299). Um im Palmöl nicht nur die freie Säure, (wozu man sich der Titration bedienen könnte) sondern zu bestimmen, wieviel Palmitinsäure und Oelsäure darin frei enthalten ist, soll eine gewogene Menge des Oels in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Zinkoxyd digerirt, filtrirt, durch Destillation vom Schwefelkohlenstoff befreit, mit alkoholischem Natron verseift, die Seife durch Säure zerlegt und die abgeschiedenen Fettsäuren, sowie das in die saure Lösung gegangene (Zink als Zinkoxyd)

gewogen werden. Aus letzterem wird die äquivalente Menge Oelsäure berechnet. Die Differenz zwischen dieser und dem gewogenen Gemenge der Fettsäuren ist das Gewicht der als neutrales Fett vorhanden gewesenen Fettsäuren und die Differenz zwischen der Summe von Neutralfett + Oelsäure und dem angewendeten Fett das Gewicht der (als Zinkverbindung in Schwefelkohlenstoff unlöslichen) Palmitinsäure. Nachweise über die Genauigkeit der Bestimmungen sind nicht gegeben.

Mylius.

Zur Bestimmung des Klebers im Mehl ist nach Renard und J. Girardin (*Journ. Pharm.* (5) 4, 127—128, nach *Chem. Soc.* 1881, II, 1177) nothwendig, dass die Kleistermasse wenigstens 3 Stunden vor dem Auswaschen der Stärke steht, da sonst bedeutender Verlust an Kleber stattfindet.

Mylius.

Ueber Entdeckung von Kunstbutter (Oleomargarin) von P. Casamajor (*Chem. News* 44, 309). Der Verfasser erwähnt die auch in Deutschland angewendeten Methoden der Butteruntersuchung, grossentheils ohne die Urheber derselben zu nennen. Wesentlich neues enthält die Abhandlung nicht, ausser dem Hinweis, dass auch bei 15° das Butterfett ein höheres Volumgewicht (0.926), als Kunstbutter (0.915) hat, was durch eine Schwimmprobe mit Alkohol zu ermitteln ist.

Mylius.

Ueber Otto's Methode der Bestimmung des Fuselöls im Branntwein von C. Krauch (*Repert. analyt. Chem.* 1881, 374.) Im Einzelnen mitgetheilte Versuche lehrten den Verfasser, dass die Bestimmung des Fuselöls im Branntwein nach Otto (Ausschütteln mit Aether und Wasser, Verdunsten des abgehobenen Aethers, Oxydation des Rückstandes mit Chromsäuregemisch und Wägung des Amylalkohols als baldriansauren Baryt) nicht möglich ist, da sich der Zeitpunkt nicht festhalten lässt, wo der vom Aether mit aufgenommene Alkohol gerade verdunstet ist und der Amylalkohol zu verdampfen beginnt.

Mylius.

Untersuchung von Spermaflecken von Vogel (*Repert. anal. Chem.* 1881, 327—330). Das Bestreben, die Spermatozoën bei Untersuchung von Samenflecken durch Färbung sichtbar zu machen, hat bisher zu keinem brauchbaren Resultat geführt. Alle bisher angewendeten Farbstoffe versagen den Dienst. Dagegen erfahren jene in concentrirter Schwefelsäure vertheilt, wodurch sie erst nach längerer Zeit angegriffen werden, auf Zusatz von Jodtinktur eine lebhafte Braunfärbung, wodurch sie leicht sichtbar werden. Dauerpräparate freilich sind so nicht herzustellen.

Mylius.

Ueber das Reduktionsvermögen der Zuckerarten gegen alkalische Kupferlösungen von P. Degener (*Zeitschr. d. Vereins f.*

Rübenindustrie 1881, 349—357). Die Thatsache, dass die Fehling'sche Lösung unter verschiedenen Umständen verschieden grosse Oxydationskraft besitzt, führt der Verfasser darauf zurück, dass sich die Bestandtheile in derselben nicht unter den günstigsten Verhältnissen befänden, dass es namentlich auf der zu reducirenden Kupferverbindung in der Fehling'schen Lösung zuzuschreiben sei, wenn dieselbe den Traubenzucker unregelmässig und nicht in molekularen Verhältnissen oxydire. In der That zeigte sich, als weinsaures Kupfer in Natronlauge gelöst (auf 3 Mol. $C_4H_4O_6Cu$ $4NaHO$) und durch Zusatz von Seignettesalz und Natronlauge auf Fehling'sche Lösung verarbeitet wurde, oder die Herstellung der letztern durch Zusammengiessen der concentrirten Lösungen von Kupfersulfat und der äquivalenten Menge Seignettesalz und Zusatz des übrigen Seignettesalzes und Alkalis erst nach Ausfallen des weinsauren Kupfers ausgeführt wurde, dass bei dem Verhältniss von 3—4 Molekülen freien Alkalis und 16—18 Molekülen Seignettesalz auf 3 Atome Kupfer bei halbstündiger Kochdauer auf 1 Molekül Traubenzucker 6 Moleküle Kupferoxyd reducirt wurden, ohne dass der Concentrationsgrad eine wesentliche Aenderung bewirkte. Nach der Ansicht des Verfassers ist in so bereiteten alkalischen Kupferlösungen das Kupfer in einer anderen Verbindung enthalten, als in der nach denselben Verhältnissen, aber sorgloser zusammengegossenen Fehling'schen Lösung. Mylius.

Bestimmung des Trockenrückstandes im Wein von E. Maumené (*Bull. soc. chim.* 36, 654.) Verfasser stimmt den Ausführungen L. de St. Martin's (*diese Berichte* XIV, 2314) bei, indem er von der älteren Bestimmung des Trockenrückstandes im Wein (Erhitzen auf 100°) stets gleichartige und brauchbare Resultate erwartet, wenn die Substanz so lange auf 100° erhalten wird, bis zwei Wägungen auf 1—2 cg untereinander übereinstimmen. Gabriel.

Die Prüfung auf Fuchsin, Orseille und Persio im Weine von B. Haas (*Zeitschr. anal. Chem.* 20, 369—374). Orseille und Persio, welche nicht geeignet sind, Weissweine stark roth zu färben, höchstens die Farbe sogenannter Schillerweine nachzuahmen, gehen ebenso wie Fuchsin in Amylalkohol über. Erhält man daher nach Ausfällen des Weins durch Bleiessig und Ausschütteln mit Amylalkohol eine rothe Lösung, so muss dieselbe noch besonders geprüft werden, ehe man sich von der Anwesenheit von Fuchsin überzeugt halten darf. Der Verfasser schlägt nun vor, sich zu dieser Prüfung der Salzsäure zu bedienen, durch welche die Fuchsinlösung gelb gefärbt, die Orseillefärbung aber nicht verändert wird. Zur Prüfung auf Fuchsin werden besonders die Proben von Wartha (*diese Berichte* XIII, 657) und von König (*diese Berichte* XIII, 2263) empfohlen, welche die Verwechselung von Fuchsin

und Persio nicht zulassen. Endlich wird die längst bekannte Thatsache in Erinnerung gebracht, dass einem Weine zugesetztes Fuchsin, da es durch Tannin fällbar ist, zum Theil in die im Weine entstehenden Niederschläge übergeht. Mylius.

78. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Walter Weldon in Burston, Surrey. Fabrikation von Chlor. (E. P. 964 vom 7. März 1881.) Die Verbindung von Manganbioxyd mit Magnesia, auch von Manganbioxyd mit Manganoxydul, wird in Salzsäure gelöst. Es entwickelt sich Chlor und man erhält eine Lösung von Manganchlorür und Chlormagnesium. Diese wird eingedampft bis so weit, dass bei weiterem Erhitzen sich Salzsäure entwickeln würde. Die concentrirte Lösung wird mit dem erwähnten Magnesiummanganit gemischt und aus der Mischung werden Ziegel oder Ballen geformt, welche in einem Strom von, am besten in einem Siemens'schen Winderhitzungsapparat, vorgewärmter Luft erhitzt werden. Chlor, gemischt mit Salzsäure, wird frei. Der Rückstand besteht aus den vorhin genannten Verbindungen, die, in zwei Theile getheilt, zu den angegebenen Zwecken verwendet werden. Bei der ersten Operation, der Lösung in Salzsäure, erhält man reines Chlor, bei der anderen Chlor, gemischt mit Stickstoff, Luft und Salzsäure, welche letztere vor der Verwendung des Chlors in bekannter Weise absorbirt wird.

Die Chlordarstellung aus Magnesiummanganit ist von Weldon bekanntlich schon in 1872 angegeben. Die praktische Ausführbarkeit des Verfahrens scheiterte aber hauptsächlich daran, dass die Oefen, in welchen die concentrirte Lösung der Chlorüre getrocknet und erhitzt werden sollten, einer raschen Zerstörung unterworfen waren, weil die verhältnissmässig kalte Lösung in die Oefen kam, wenn diese glühend heiss waren. Durch Mischung der Lösung mit Magnesiummanganit zu einem festen Körper wird diesem Uebelstand abgeholfen.

Bei der Chlorentwickelung aus dem Magnesiummanganit muss von diesem so viel zu der Salzsäure gesetzt werden, dass die letztere vollständig neutralisirt wird. Es muss daher ein Ueberschuss von Manganit angewendet werden, dessen Magnesia und Manganoxydul die freie Säure sättigen. Das Mangansuperoxyd, welches von der verdünnten Säure nicht mehr angegriffen wird und welches in der Flüssigkeit suspendirt ist, lässt man absitzen und trennt es von der Lösung, ehe man diese eindampft. Wenn die Chlorentwickelung aufhört, so voll-

BIBLIOTHEQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

zieht man die Neutralisation der Säure zweckmässig nicht in den Chlordestillationsapparaten, sondern in besonderen Gefässen.

In dem Patent sind noch die Oefen beschrieben, in welchen die feste Mischung von Manganit und Chlorüren im Luftstrom erhitzt wird. Der ganze Betrieb ist continuirlich eingerichtet. Das aus den Oefen gewonnene Gas ist um so reicher an Chlor, je trockener die zu erhitzenden Massen waren. Will man eine vorhergehende Trocknung ausführen, so muss die für ein Gemisch von Magnesium- und Manganchlorür mit Magnesiummanganit in geschlossenen Apparaten (Muffelöfen) geschehen, da dies Gemisch schon bei der Trocknungstemperatur Chlor abgiebt. Gemische von Manganchlorür allein oder von Manganchlorür und Chlorcalcium mit den bei der Erhitzung in den Oefen erhaltenen Oxyden, kann in Flammöfen oder dergl. getrocknet werden.

Walter Weldon in Burstow. Fabrikation von Chlor. (E. P. 965 vom 7. März 1881.) In dem vorhin geschilderten Verfahren ist nach diesem Patent das Magnesiummanganit durch das nach dem gewöhnlichen Weldon-Process erhaltene Calciummanganit ersetzt.

Das Engl. Patent 966 von demselben Datum bezieht sich auf die Verwendung von Manganmanganit in dem beschriebenen Verfahren.

Nach dem Engl. Patent 967 wird dies Verfahren zur Darstellung von Salzsäure bezw. von Chlor aus Chlormagnesium angewendet. Wenn die Lösung soweit concentrirt wird, dass dieselbe 6 Mol. Wasser auf 1 Mol. $MgCl_2$ enthalten darf, so entwickeln sich Salzsäuredämpfe. Dies entspricht 108 Gewichtstheilen Wasser auf 96 Gewichtstheilen Chlormagnesium (88 pCt.). Weldon hat aber auch gute Resultate erhalten mit einer 33prozentigen Lösung, zumal diese in der Kälte nicht wie jene erstarrt. Diese Lösung wird mit Magnesia gemischt, das hart gewordene Magnesiumoxychlorid in Stücke zerschlagen, welche in einem Strom von Luft (wenn man möglichst viel Chlor erhalten will) oder Verbrennungsprodukten, oder Dampf erhitzt werden. Der Rückstand, welcher aus Magnesia, etwas unzersetztem Chlormagnesium und etwa vorhandenen fremden Salzen besteht, kann zur Abscheidung der letzteren Stoffe mit Wasser behandelt werden; doch ist dies meistens nicht nothwendig. Ein Theil der Magnesia geht in den Process zurück, ein anderer kann zu anderen Zwecken verwendet werden. Wenn die Chlormagnesiumlösung nicht mit Magnesia allein, sondern mit einem Gemisch von Magnesia und Eisenoxyd, oder mit letzterem allein gemischt wird, so wird beim Erhitzen im Luftstrom die Chlorausbeute vermehrt.

In dem Engl. P. 968 vom 7. März 1881 beschreibt Weldon Apparate, vermittelst welcher die obigen Verfahren zur Darstellung von Chlor und Salzsäure in continuirlicher und ökonomischer Weise

ausgeführt wurden. Es sind acht eiserne, mit säurefestem Material ausgekleidete Cylinder angeordnet. Die festen Ballen ruhen auf einer durchlöcherten Wand. Heisse Luft u. s. w. wird in den ersten Cylinder geleitet, die Gase gehen von diesem in den zweiten u. s. w., und schliesslich in das Chlorableitungsrohr. Verticalwände in den Cylindern zwingen die Gase, einen grossen Weg zurückzulegen. Jeder Cylinder kann zum Zweck des Entleerens und Füllens aus der Batterie ausgeschaltet werden.

Der wesentliche Inhalt der angegebenen Verfahren findet sich in dem soeben veröffentlichten D. Pat. 17050 vom 4. Mai 1881 wieder.

Walter Weldon in Burstow, Surrey. Fabrikation von Soda. (Engl. P. 980 vom 8. März 1881.) Eine Lösung von Kochsalz und Pottasche wird mit Kohlensäure behandelt. Es bildet sich Chlorkalium und Natriumbicarbonat, welches ausfällt. Um das gelöste Chlorkalium wieder in Carbonat umzuwandeln, wird Magnesia oder Magnesiumcarbonat der Lösung zugesetzt und Kohlensäure eingeleitet. Kaliummagnesiumcarbonat wird niedergeschlagen und Chlormagnesium geht in Lösung. Der von der Lauge getrennte Niederschlag wird durch Kochen mit Wasser in unlösliches Magnesiumcarbonat und gelöstes Kaliumcarbonat geschieden, welche beide Salze wieder in die Fabrikation zurückgehen. Das Doppelsalz kann auch mit Chlornatriumlösung gekocht werden. Eine Lösung von Kochsalz und Potasche kann auch einfach zur Krystallision mit oder ohne Eindampfen gekocht werden, um gleich Sodakrystalle zu erhalten. (Wir finden in diesem Patent nichts Neues; ja die Gewinnung von Natriumcarbonat aus Kochsalz und Kaliumcarbonat ist das älteste aller praktisch aufgeführten Sodaverfahren.)

W. J. Fuller in London. Gewinnung von Metallen aus Erzen. (Engl. P. 2673 vom 18. Juni 1881.) Das Erz wird zunächst mit Schwefelsäure erhitzt. Die löslichen Salze werden ausgewaschen. Dann wird der Rückstand mit Salpetersäure versetzt und wieder erhitzt. Silber und andere Metalle, wie Kobalt und Nickel, werden in Nitrate umgewandelt. Die dabei sich entwickelnden Dämpfe werden in Bleikammern geleitet, in welche auch die bei der ersten Operation entwickelte schweflige Säure gelangt. Das Erz wird alsdann wieder mit Wasser ausgelaugt. Die Lösung des Silbernitrats u. s. w. kann wiederholt zur Auslaugung gebracht werden, um die Bildung von Schwefelsäure zu fördern. Der Rückstand wird dann auf Silber verarbeitet.

H. Julien in Brüssel. Composition, um Metalle bei Rothglühhitze zu schweissen und zu verbinden. (D. P. 16601 vom 8. Januar 1881.) Die Composition, welche zum Schweissen und Verbinden beliebiger Metalle dient, wobei die Metalle nur bis zur

Rothgluth erhitzt zu werden brauchen, besteht aus einem Gemisch von 0.66 kg Eisen- oder Stahlspänen, 0.32 kg Borax und 0.02 kg Salmiak.

G. A. Dick in London. Fabrikation von Metalllegirungen. (Engl. P. 2137 vom 10. Juni 1881.) Der Erfinder wendet phosphorreiches Eisan als Zusatz zu Kupfer und anderen Metallen an, wobei das Verhältniss der einzelnen Bestandtheile je nach den Zwecken ein verschiedenes ist.

E. A. Sorel in Paris. Fabrikation von Cement. (Engl. P. 2662 vom 18. Juni 1881.) Es sind verschiedene Verfahren angegeben, um Cement zu bereiten, die darauf hinauskommen, dass entweder Magnesia mit krystallisirtem Magnesiumsulfat gemischt und dann mit Wasser befeuchtet wird, oder dass Magnesia mit einer Lösung von Magnesiumsulfat gemischt wird.

Friedrich Petri in Berlin. Verfahren und Stoffe zur Desinfection der Fäcalmassen, Jauchen und Canalisationsabwässer und Umwandlung derselben in Dung oder Brennmaterial.. (D. P. 16978 vom 28. Mai 1881.) Durch Mischen von Eisenvitriol mit Coksabfällen in Kollergängen und Behandlung des trockenen Pulvers mit Alkohol, in welchem 1 pCt. Nitrobenzol gelöst ist, wird ein Desinfectionspulver hergestellt, welches den Fäcalien zugesetzt wird. Mit Hilfe von Füllmasse, als welche Torfgrus dient, und eines chloroformhaltigen Desinfectionswassers, das besonders bei der Verarbeitung alter Fäcalien Anwendung findet, wird aus den Fäcalien eine plastische Masse erzeugt, welche in dazu geeigneten Maschinen genügend durchgearbeitet und zu Ziegeln geformt wird. — Zur Desinficirung von Jauchen, Canalisationswässern u. s. w. werden diese Flüssigkeiten durch Gräben oder Gruben geleitet, welche mit oben angegebenem Desinfectionspulver angefüllt sind.

H. Precht in Neu-Stassfurt bei Stassfurt. Verfahren zur Absorption und Nutzbarmachung der in Feuerungs- und Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure mittelst Magnesiahydrat und Thonerdehydrat. (D. P. 17000 vom 6. Juli 1881.) Mit Wasser angefeuchtetes Magnesiumcarbonat oder Magnesia- oder Thonerdehydrat wird auf Horden ausgebreitet und mit den auf 100° C. abgekühlten Gasen zusammengebracht, oder letztere werden in einen mit Rührwerk versehenen und Magnesiamilch enthaltenden Apparat eingeleitet. Aus der entstandenen schwefligsauren Magnesia beziehungsweise Thonerde wird durch Erhitzen schweflige Säure entwickelt und das Absorptionsmittel regenerirt. Das bei der Absorption der schwefligen Säure und beim Erhitzen der schwefligsauren Magnesia gebildete Magnesiumsulfat kann durch Glühen mit Kohlenpulver in Magnesia, schweflige Säure und Kohlensäure über-

geführt werden. Infolge dessen mischt man die zu verwendende Magnesia gleich mit 1—2 pCt. Kohle.

Schnabel in Lautenthal. Absorption der in Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure mit Hilfe von festem Zinkoxyd, von Carbonaten oder basischen Sulfaten des Zinks. (D. P. 16860 vom 8. April 1881.) Zur Absorption der schwefligen Säure wird angefeuchtetes Zinkoxyd benutzt, welches, in Stücken oder Pulverform auf Horden ausgebreitet, mit den Röstgasen in Berührung gebracht wird. Das gebildete schwefligsaure Zinkoxyd wird behufs Gewinnung der schwefligen Säure geglüht und auf diese Weise das Zinkoxyd als Absorptionsmittel regenerirt. Statt des Zinkoxyds kann man auch Zinkcarbonat oder basische Sulfate des Zinks verwenden.

Herrmann Günther in Berlin. Neuerungen in dem Verfahren zur Herstellung schwarzer Buchdruckfarben. (D. P. 16905 vom 2. Juli 1881. II. Zusatz-Pat. 9566 vom 28. October 1879.) Die Farbe wird hergestellt aus 45 Theilen Anthracenöl (*green oil*), welches mit 5 pCt. Kupferchlorid gekocht worden ist, 40 Theilen Pech oder Asphalt, 12 Theilen Schmierseife, 5 bis 8 Theilen Thran und 3 bis 15 Theilen alkohollöslicher Anilinfarbe. — Ein Lederschmieröl besteht aus Anthracenöl und 15 pCt. Thran. — Um den unangenehmen Geruch des Anthracenöls zu beseitigen, behandelt man dasselbe bei einer Temperatur von über 100° mit Chlorgas oder Salpetersäure.

Constant Clolus in Paris. Gewinnung von Glycerin aus den Unterlaugen der Seifenfabriken. (D. P. 16665 vom 19. Februar 1881.) Die Unterlauge wird zunächst ohne Erwärmung mit Salzsäure neutralisirt, wodurch sich die fetten Säuren niederschlagen. — Das Filtrat wird eingedampft, wobei sich ein grosser Theil der aufgelösten Salze, und zwar wesentlich Kochsalz, ausscheidet. — Ist hierbei eine Dichte der Flüssigkeit von 32° B. erreicht, so werden die Salze durch Centrifugiren abgeschieden, worauf die Flüssigkeit mit heisser Luft behandelt wird. Hierdurch findet eine weitere Entwässerung und eine fast vollständige Ausscheidung der Salze statt. — Will man aus dem nunmehr mechanisch von den Salzen zu trennenden Glycerin die letzten Reste von Kochsalz entfernen, so setzt man einen Ueberschuss concentrirter, flüssiger Salzsäure hinzu oder leitet gasförmige Salzsäure ein. Hierdurch scheidet sich das Kochsalz aus. Die Salzsäure ist durch Behandeln mit heisser Luft, event. mit Hilfe von Bleioxyd, aus dem Glycerin zu entfernen.

Enthält die Lauge viel Natron oder kohlensaures Natrium, so wird sie eingedampft und statt mit Salzsäure mit Kohlensäure behandelt, wodurch sich Natriumbicarbonat abscheidet. Dann wird das oben beschriebene Verfahren angewendet. Die so erhaltenen Rohglycerine können durch Destillation weiter gereinigt werden.

C. Heintzel in Lüneburg. Verfahren zur Darstellung von Juchtenharz aus Birkenrinde. (D. P. 17191 vom 1. Juni 1881.) Trockene Birkenrinde wird mit Alkohol extrahirt. Nach Abdestillation des Alkohols wird das zurückbleibende Harz gepulvert, mit 3 Theilen Kalkhydrat gemischt und destillirt. Das überdestillirende Oel verharzt bald. Das Harz von aromatischem Juchtengeruch löst sich leicht in Oelen und Alkohol.

Carl Friedrich Claus in London. Neuerungen in der Fabrikation von Compositionen, in welchem Pyroxylin oder Nitrocellulose verwandt wird. (D. P. 17016 vom 26. August 1880.) Um die Entzündbarkeit und Explosibilität der Pyroxylinverbindungen zu vermindern, setzt man denselben Verbindungen von Zinkoxyd mit Chlorzink, von Bleioxyd mit Chlorblei oder von Magnesia mit Chlormagnesium in dem Verhältniss von 10—15 pCt. der Pyroxylinmischungen hinzu

Alexander Parkes in Gravely-Hill bei Birmingham. Fabrikation von Cellulose-Gegenständen und Verfahren, die rasche Verbrennung von Nitrocellulose zu verhindern. (Engl. P. 983 vom 8. März 1881.) Baumwolle, Papier oder andere Cellulose wird in einer bis zur Syrupdicke concentrirten Lösung von Jodzink oder Zinknitrat bei 80—120° gelöst. Mit der dicken Masse sollen Papier, Webstoffe, Leder, Holz, Metalle u. s. w. bedeckt werden. Das Zinknitrat oder -Jodid wird dann ausgewaschen. Aus der Masse allein können auch Gegenstände geformt werden, selbst wenn das Lösungsmittel vorher ausgewaschen worden ist. — Um die leichte Verbrennlichkeit der Nitrocellulose zu mindern, setzt der Erfinder Phosphate, Oxalate, Borate der Alkalien, Erden und verschiedene schwerer Metalle derselben zu. Einen Zusatz von 10—11° Zinkphosphat erklärt der Erfinder für das wirksamste Mittel.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Februar 1882 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 27. Februar 1882.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Max Hollrung,
Julius Jaeger,
Georg Grämer, } Leipzig;
Henry Merz, New-York;
Dr. Fritz Hartmann, Hannover;
D. Ingerman, Zalt-Bommel;
Dr. Carl Arnold, Hannover;
Adolf Erhardt, Zürich;
Oscar Metzger,
Ludwig Ertl,
Clemens Martini,
Franz Benno,
Paul Schwellhammer,
Lambert Haas, } Mühlhausen i./E.;
Otto Kohn,
Heinrich Drozdowski,
Ludw. Margulies,
Stanislaus Lipkowski,
Vincenti Rospendowski,
Edmund Schmidt,
Arthur Baessler, } Berlin;
Eugen Krause,

Kurt Harz,
Gerh. Knoop,
E. v. Schneider,
Sebast. Wolf,
Friedr. Blümlein,
Julius Tafel,
Friedr. Söldner,
Franz Kugler,
H. Schunck,
Georg Kircher,
Wilh. Merz,
Myrtil Kahn, } München;

Ferdinand Streng, Giessen;

Giuseppe Zanoni,
Carl Theurer, } Mailand;

Luigi Brugnatelli,
Prof. Dr. Tullio Brugnatelli, } Pavia;

Ignaz Brössler, Wien;

Dr. Erwin Voit, München;

A. Lantiez, Paris;

Georg Kerstan,
Dr. W. Henschel,
Julius Schulze, } Dresden;

Hugo Steudemann,
Walter Spalteholz, } Berlin;

Sidney Young, Strassburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Wilh. Fossek, Assistent am Univ.-Laborat. Wien (durch v. Sommaruga und H. Wichelhaus);

Willibald Gebhardt, Berlin, Karlstr. 26 (durch R. Biedermann und W. Will);

Victor Krzysica, Berlin, Brüderstr. 41
Ernst Bornemann, Berlin, Ziegelstr. 26 } (durch F. Tiemann und W. H. Max Müller);

Dr. H. Mastbaum, Berlin, Prenzlauerstr. 12a (durch C. Bischoff und H. Römer);

M. Ceresole, Zürich, Laboratorium des Polytechnikums (durch V. Meyer und E. Constam).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, Et illustreret Maanedsskrift etc. 1882. No. 2. (Vom Redacteur.)
123. Geologial Survey of Canada. Report on 1863—1866; 1870/1 bis 1878/79. 10 Bände. Ottawa, Montreal 1866—1880.
134. Roscoe, H. E. und C. Schorlemmer. Ausführliches Lehrbuch der Chemie. III. Band: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder organische Chemie. Erste Abtheilung. Braunschweig 1882. (Verf.)
366. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 8. und 9. Lfrg. Leipzig 1881. (Verf.)
388. Doubrava, St. Ueber Elektricität. Versuch einer neuen Darstellung der elektrischen Grunderscheinungen. I. Theil. Prag 1882. (Verf.)
389. Wenghöffer, Ludwig. Kurzes Handbuch der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Stuttgart 1882. (Verf.)
1267. Behrend, Robert. Ueber substituirte Sulfamide und Amidosulfonchloride. Inaug.-Diss. Leipzig 1882. (Verf.)
1268. Eisenberg, James. Beiträge zur Kenntniss des Mesidins. Inaug.-Diss. Berlin 1882. (Verf.)
1269. Mendes de Leon, M. A. Ueber die Zusammensetzung der Frauenmilch Inaug.-Diss. (Heidelberg.) München 1881. (Verf.)
1270. D'Otreppe de Bouvette, Baron. De l'action du chlore sur l'alcool butylique tertiaire. Sep.-Abdr. Bruxelles 1881. (Verf.)
1271. Spring, W., et Ém. Legros. Sur les éthers composés de l'acide hyposulfureux. Sep.-Abdr. Bruxelles 1881. (Verf.)
1272. Spring, W., et C. Winssinger. De l'action du chlore sur les combinaisons sulfoniques et sur les oxysulfures organiques. Sep.-Abdr. Bruxelles 1881. (Verf.)

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

Mittheilungen.

74. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXIX; vorgetr. v. Verf.)

[Zweite Mittheilung.]

Als ich der Gesellschaft vor einigen Wochen[1]) mittheilte, dass sich das Acetamid unter dem Einflusse einer alkalischen Bromlösung in den methylirten Acetylharnstoff verwandle, bemerkte ich bereits, dass die zuletzt genannte Verbindung das Endproduct einer Reihe von

[1]) Hofmann, diese Berichte XIV, 2725.

Reactionen sei, welche sich nach einander vollziehen, und dass es noch eines eingehenden Studiums der verschiedenen Phasen des Processes bedürfe, um einen Einblick in den Mechanismus der Umbildung zu gewinnen.

Heute sei mir gestattet, die Ergebnisse dieses Studiums der Gesellschaft vorzulegen.

Da der Producte der Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf das Acetamid mehrere sind, und sie sich, je nach den Gewichtsverhältnissen, in denen die Körper mit einander in Beziehung treten, verschieden gestalten, so ist es, um zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, durchaus nothwendig, unter allen Umständen mit abgewogenen Mengen zu arbeiten. Der Uebersichtlichkeit halber sind im Folgenden die Mengenverhältnisse stets in Moleculargewichten gegeben. Endlich verdient noch bemerkt zu werden, dass auch die Natur des angewendeten Alkalis nicht ohne Belang ist; mit Kaliumhydrat verläuft der Process etwas anders als mit Natriumhydrat.

Wie bereits in der früheren Mittheilung angedeutet wurde, löst sich das Acetamid im Brom auf, ohne dass eine auffallende Erscheinung einträte. Arbeitet man aber mit grösseren Quantitäten, so ist doch eine gelinde Erwärmung nicht zu verkennen, und da keine Spur von Bromwasserstoffsäure auftritt, so liegt der Gedanke nahe, dass hier ein Additionsproduct gebildet werden möge, eine Auffassung, für welche verschiedene im Verlaufe dieser Abhandlung zu verzeichnende Beobachtungen zu sprechen scheinen. Jedenfalls ist die Verbindung eine sehr lose; lässt man sie an der Luft stehen, so verdampft das Brom, während unverändertes Acetamid zurückbleibt.

Mischt man 1 Mol. Brom mit 2 Mol. Acetamid und versetzt diese Mischung unter den in der früheren Mittheilung angeführten Vorsichtsmaassregeln mit Kaliumhydroxyd, so entsteht, wie bereits angegeben, der methylirte Acetylharnstoff.

Acetmonobromamid. Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man Kaliumhydroxyd auf eine Mischung von 1 Mol. Brom und 1 Mol. Acetamid wirken lässt. Man erhält alsdann eine farblose oder nur wenig gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich, wenn die angewendete Kalilauge nicht allzu verdünnt gewesen ist, bald reichliche Mengen von Kaliumbromid absetzen. Werden diese abfiltrirt, so erstarrt die Flüssigkeit in der Kälte zu einem Brei farbloser, dünner Platten, welche nach dem Absaugen fast rein sind. Sie lassen sich mit einiger Vorsicht aus warmem Wasser umkrystallisiren. Für die Analyse sind sie zur Entfernung von Spuren anhängenden Kaliumsalzes noch einmal in kaltem Aether, in welchem sie leicht löslich sind, aufgenommen worden. Beim freiwilligen Verdunsten des (wasserhaltigen) Aethers gewinnt man wohlausgebildete, rechtwinklige, oft centimeter-

lange Tafeln von eigenthümlicher Streifung. Diese Krystalle enthalten Krystallwasser, welches nur schwierig und sehr langsam *in vacuo*, schneller und vollständig im Luftbade bei 50° entweicht. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen unter Wasserabgabe zwischen 70 und 80°, die wasserfreien bei 108°. Die Analyse der wasserfreien Krystalle zeigt, dass dieselben nach der Formel

$$C_2H_4BrNO = (C_2H_3O)NHBr$$

zusammengesetzt sind.

		Theorie	Versuch		
C_2	24	17.39	17.78	—	—
H_4	4	2.91	3.05	—	—
Br	80	57.97	—	57.73	57.29
N	14	10.14	—	—	—
O	16	11.59	—	—	—
	138	100.00.			

Das Krystallwasser beträgt 1 Mol. = 11.53 pCt.; gefunden wurden bei 50° 11.9 pCt.; die Substanz ist aber bei dieser Temperatur schon etwas flüchtig, so dass man die Trockenheit nur an der innerhalb gleicher Zeitintervalle sich nicht mehr ändernden kleinen Gewichtsabnahme erkennt.

Dass sich unter den oben angegebenen Bedingungen in der That fast ausschliesslich die einfach bromirte Verbindung bildet, wird auch noch durch einen besonderen Titrirversuch bezeugt. 5.9 g ($^1/_{10}$ Mol.) Acetamid, mit 16 g Brom versetzt, verbrauchten bis zum Verschwinden des freien Broms 45 ccm einer in 100 ccm 10 g Natronhydrat enthaltenden Lauge; der Theorie nach hätten 40 ccm verbraucht werden sollen.

Die Bildung des Acetmonobromamids bei der Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf Acetamid erklärt nunmehr in befriedigender Weise die Entstehung des Methylacetylharnstoffs, wenn die in Wirksamkeit tretende Menge Acetamid verdoppelt wird. In der That braucht man nur moleculare Mengen der Bromverbindung und des Acetamids mit Natronlauge zu erwärmen, um alsbald die schönen Krystalle des Harnstoffs erscheinen zu sehen. Ueberlegt man, wie sich diese Zusammenfügung vollzieht, so könnte man wohl geneigt sein anzunehmen, dass sich das Brom in der einen Amidgruppe mit dem Wasserstoff der anderen vereinige; zur Fertigstellung des Harnstoffs wäre dann nur noch die Verschiebung der Carbonylgruppe erforderlich. Versuche, deren Beschreibung zweckmässig einem späteren Abschnitte dieses Aufsatzes vorbehalten bleibt, zeigen aber unzweideutig, dass 1 Mol. Bromwasserstoffsäure aus 1 Mol. des Bromids losgelöst wird, wodurch Isocyansäure-Methyläther gebildet wird (vergl.

S. 412), welcher alsdann 1 Mol. Acetamid fixirt, um den Harnstoff zu erzeugen.

Das Acetmonobromamid erleidet eine Reihe bemerkenswerther Umwandlungen.

Uebergiesst man die Bromverbindung mit Salzsäure, so färbt sie sich augenblicklich tiefgelb, indem Brom entwickelt wird; nachgerade ist an die Stelle des Bromgeruchs der des Chlors getreten, bis auch dieser verschwunden ist. Unterbricht man die Reaction, wenn sich kein Brom mehr entwickelt, so krystallisirt bei dem Verdampfen eine Substanz, welche in ihrem ganzen Habitus an das Acetmonobromamid erinnert, sich aber von demselben dadurch unterscheidet, dass sie beim Uebergiessen mit Salzsäure nur noch Chlor entbindet. Dieser Körper ist das dem Bromid entsprechende

Acetmonochloramid. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 110°. Zur Entfernung von etwa anhängendem Acetamid, welches sich gleichzeitig bildet, wird sie aus Aether umkrystallisirt. Die Formel

$$C_2 H_4 Cl N O = (C_2 H_3 O) N H Cl$$

verlangt 37.97 pCt. Chlor; bei der Analyse wurden 37.61 pCt. gefunden. Bei der Bildung der Chlorverbindung entsteht begreiflich unter Bromentwicklung gleichzeitig Acetamid:

$$2\,[(C_2H_3O)NHBr] + HCl = (C_2H_3O)NHCl + (C_2H_3O)NH_2 + BrBr.$$

Durch weitere Einwirkung der Salzsäure wird das Chlorid schliesslich unter Entwicklung von Chlor in Acetamid übergeführt.

Die Auffindung des Chlorids gab Veranlassung, einige Versuche über die directe Einwirkung des Chlors auf das Acetamid anzustellen. Geschmolzenes Acetamid absorbirt Chlorgas ziemlich reichlich, ohne dass Salzsäure entwickelt wird. Die Reaction giebt sich durch Erstarren der Masse zu erkennen. Zieht man dieselbe mit Aether aus, so krystallisirt aus letzterem dieselbe Chlorverbindung, welche man durch Behandlung des Acetmonobromamids mit Chlorwasserstoffsäure erhält. Die Identität beider wurde durch eine Schmelzpunktsbestimmung nachgewiesen. Bemerkenswerth ist, dass die Bildung der Chlorverbindung ohne Mitwirkung eines Alkalis erfolgt, dessen Function in dem vorliegenden Falle von dem Acetamid selber geübt wird, insofern die in dem Substitutionsprocesse gebildete Salzsäure sich mit letzterem verbindet.

$$2\,[(C_2 H_3 O) NH_2] + Cl Cl = (C_2 H_3 O) N H Cl + (C_2 H_3 O) NH_2, HCl.$$

Da das Studium der Einwirkung des Chlors auf das Acetamid kaum neue Gesichtspunkte zu eröffnen versprach, das Arbeiten mit abgemessenen Mengen bei Anwendung von Chlor aber ungleich schwieriger ist als bei Anwendung von Brom, so habe ich diese Versuche nicht weiter verfolgt.

Hier mag noch erwähnt werden, dass auch ein paar Versuche über die Einwirkung des Jods auf Acetamid angestellt worden sind; sie haben indessen zu keinem besonderen Ergebnisse geführt. Jod löst sich in geschmolzenem Acetamid auf; Zusatz von Alkali zu der Mischung entfärbt dieselbe. Durch Ausschütteln mit Aether lässt sich der farblos gewordenen Flüssigkeit nichts Krystallinisches entziehen. Wahrscheinlich geht das Jod in Berührung mit Alkali alsbald in Jodsäure über, welche sich der weiteren Einwirkung entzieht.

Ammoniakflüssigkeit wirkt mit der grössten Heftigkeit auf die Bromverbindung, und unter lebhafter Stickstoffentwicklung bilden sich Bromwasserstoff und Acetamid:

$$3\,[(C_2\,H_3\,O)\,N\,H\,Br] + 2\,H_3N = 3\,H\,Br + 3\,[(C_2\,H_3\,O)\,N\,H_2] + N_2.$$

Mit Anilin erfolgt eine Reaction, welche sich bis zur Explosion steigern kann. Die Producte sind Acetamid und Bromsubstitute des Anilins, vorzugsweise Tribromanilin, welches an dem Schmelzpunkt (117°) leicht erkannt werden konnte. Stickstoff wird hierbei nicht entwickelt.

Aehnlich scheinen aromatische Substanzen mehrfach zu wirken. Phenol z. B. liefert Tribromphenol unter Zurückbildung von Acetamid.

Am interessantesten gestaltet sich das Verhalten des Acetmonobromamids unter dem Einflusse der Alkalien. Die Verbindung löst sich in kalter Natronlauge auf; war letztere sehr concentrirt, so scheiden sich haarfeine Krystalle eines Natronsalzes aus; in der Kälte kann sie Stunden lang mit der Lauge in Berührung bleiben ohne eine erhebliche Veränderung zu erleiden, wie man alsbald erkennt, wenn ein Tropfen der Lösung mit Säure übersättigt wird, wobei sich das ausgeschiedene Brom durch die braune Farbe zu erkennen giebt. Erwärmt man aber die mässig verdünnte Flüssigkeit vorsichtig auf 60 bis 70°, — beim schnellen Erhitzen grösserer Mengen concentrirter Lösung könnte eine unliebsam heftige Reaction eintreten — so erfolgt eine Umsetzung, welche vollständig geworden ist, sobald eine herausgenommene Probe sich auf Säurezusatz nicht mehr gelb färbt. Die Flüssigkeit enthält nunmehr Bromid, Carbonat und Methylamin, welches durch den Geruch und die alkalische Reaction seines brennbaren Dampfes leicht zu erkennen ist:

$$C_2\,H_3\,O\,N\,H\,Br + H_2\,O = H\,Br + CO_2 + (C\,H_3)\,N\,H_2.$$

In einem gewissen Stadium ist aber, wenn auch nur vorübergehend, doch unverkennbar der stechende Geruch des Methylcyanats aufgetreten; man kann daher wohl nicht zweifeln, dass die Reaction in zwei auf einander folgenden Phasen verlaufen ist, indem zunächst unter Abspaltung von Bromwasserstoff Cyanat gebildet worden ist, welches alsdann unter dem Einflusse des Wassers die wohlbekannte Umsetzung erlitten hat. Wird die alkalische Flüssigkeit in einem

Destillirgefässe zum Sieden erhitzt, und das Destillat in Salzsäure aufgefangen, so erhält man beim Eindampfen eine reichliche Krystallisation von Methylaminchlorhydrat, welche bei gut geleiteter Operation zwischen 80 und 90 pCt. der theoretischen Ausbeute schwankt. Der Verlust wird durch secundäre Reactionen bedingt, auf welche ich bei einer anderen Gelegenheit ausführlicher zurückzukommen gedenke.

Die Bildung von Methylcyanat als Uebergangsproduct bei der Einwirkung der Alkalien auf das Monobromamid ist Veranlassung gewesen, das Verhalten dieser Verbindung gegen Silbercarbonat zu untersuchen, indem man wohl annehmen durfte, dass sich die Reaction, theilweise wenigstens, bei der Bildung von Cyanat werde festhalten lassen. Diese Erwartung ist nicht getäuscht worden. Monobromamid und Silbercarbonat wirken im trocknen Zustande schon bei gelindem Erwärmen mit solcher Heftigkeit aufeinander, dass man die Reaction durch Beimischung einer indifferenten Substanz, Sand z. B., mässigen muss. Es entwickeln sich Ströme von Cyansäure-Methyläther,

$$2[(C_2H_3O)NHBr] + Ag_2CO_3 = 2[(CH_3)NCO] + 2AgBr + H_2O + CO_2,$$

welchen man am besten in Ammoniak auffängt, um ihn in der Form von Monomethylharnstoff zu identificiren.

Noch muss ich einen Augenblick bei der Einwirkung des Wassers auf das Acetmonobromamid verweilen.

Kaltes und mässig warmes Wasser ist ohne Wirkung; siedendes aber entwickelt braune Dämpfe, und nach lange fortgesetztem Kochen enthält die nahezu farblos gewordene Flüssigkeit nur noch Acetamid und kleine Mengen methylirten Acetylharnstoffs.

Auf welche Weise wird in dieser Reaction das Acetamid zurückgebildet? Es liess sich kaum bezweifeln, dass hier unterbromige Säure entstehen müsse:

$$(C_2H_3O)NHBr + H_2O = (C_2H_3O)NH_2 + HBrO.$$

Da aber in Folge des gleichzeitigen Auftretens von methylirtem Acetylharnstoff in derselben Reaction Brom frei wird,

$$2[(C_2H_3O)NHBr] = CO\begin{matrix}N(CH_3)H\\N(C_2H_3O)H\end{matrix} + BrBr,$$

so lag hier die Aufgabe vor, unterbromige Säure neben Brom zu erkennen. Es wurde versucht, diese Aufgabe durch eine quantitative Bestimmung zu lösen. Eine grössere Menge des Bromamids wurde mit Wasser längere Zeit gekocht, und die braunen Dämpfe in Wasser überdestillirt. Ein Theil dieses Destillates wurde mit Ammoniak versetzt, und auf diese Art der ganze Bromgehalt desselben, sowohl das freie Brom, als auch das in der Form von unterbromiger Säure vorhandene, als Bromammonium gewonnen und mit Silberlösung titrirt. In einem anderen Theile des Destillates wurde die Summe des Broms und der unterbromigen Säure durch die auf arsenige Säure

geübte oxydirende Wirkung bestimmt. Offenbar wird in einer Flüssigkeit, in welcher nur Brom anwesend ist, die oxydirende Wirkung durch arsenige Säure gerade so gross gefunden werden, als sie sich aus der Brombestimmung mit Silberlösung berechnet. Andrerseits wird eine Flüssigkeit, welche nur unterbromige Säure enthält, — da die oxydirende Kraft eines Mol. Unterbromigsäure-Anhydrids (Br_2O) doppelt so gross ist, als die eines Mol. Brom (BrBr) — eine doppelt so grosse oxydirende Kraft zeigen, als der mittelst Silbernitrats gefundenen Brommenge entspricht. Wird eine zwischen beiden Grenzen liegende Zahl gefunden, so deutet diese eine Mischung von Brom und unterbromiger Säure an. Solche mittlere Zahlen sind nun bei dem angeführten Versuche, welcher mehrmals wiederholt worden ist, stets gefunden worden, so dass die gleichzeitige Anwesenheit von Brom und unterbromiger Säure in dem beim Kochen von Acetmonobromamid mit Wasser erhaltenen Destillate als versuchlich festgestellt betrachtet werden kann. Es verdient aber bemerkt zu werden, dass die Menge der aufgefundenen unterbromigen Säure im Verhältnisse zu dem freien Brom eine sehr geringe, etwa $^1/_{20}$, ist, während die relativ grosse Menge des zurückgebildeten Acetamids und die kleine Menge des entstandenen Harnstoffs gerade das Gegentheil hätten erwarten lassen. Diese auffallende Erscheinung wird durch das gleichzeitige Auftreten von Methylamin in dem Destillat einigermaassen aufgeklärt, insofern die Bildung dieser Base, wie im Vorstehenden bereits erörtert worden ist, die Abspaltung von Bromwasserstoffsäure bedingt, welche letztere sich mit unterbromiger Säure zu Brom und Wasser umsetzt.

Acetdibromamid. Versetzt man eine verdünnte Lösung von 1 Mol. Monobromamid mit 1 Mol. Brom, so scheiden sich nach der Sättigung mit Kalihydrat goldgelbe Nadeln oder Blättchen aus, welche ohne Zersetzung aus warmem Wasser umkrystallisirt werden können. Dieselben lösen sich auch in Alkohol, welcher dabei den Geruch nach Aldehyd annimmt, endlich in Aether. Die *in vacuo* getrocknete Verbindung schmilzt bei 100°; bei höherer Temperatur verflüchtigt sie sich unter theilweiser Zersetzung. Die Analyse charakterisirt die Substanz als Acetdibromamid oder Acetyldibromstickstoff:

$$C_2H_3Br_2NO = (C_2H_3O)NBr_2$$

		Theorie	Versuch	
C_2	24	11.06	10.99	—
H_3	3	1.38	1.59	—
Br_2	160	73.74	—	73.98
N	14	6.44	—	—
O	16	7.38	—	—
	217	100.00.		

Mit Wasser gekocht, verwandelt sich das Dibromid unter Bildung von unterbromiger Säure zunächst in Monobromamid und schliesslich in Acetamid.

Salzsäure veranlasst unter Bromentwickelung den Uebergang in Monochloramid, welches seinerseits durch die weitere Einwirkung der Salzsäure in Acetamid zurückgeführt wird. (Vergl. S. 410.)

Behandelt man das Dibromamid mit einem Ueberschusse von Alkali, so erfolgt eine stürmische Gasentwickelung; offenbar wird zunächst unterbromigsaures Salz und Acetamid gebildet, letzteres aber weiter in Essigsäure und Ammoniak verwandelt, dessen Stickstoff durch die unterbromige Säure in Freiheit gesetzt wird. Die Lösung enthält schliesslich essigsaures und unterbromigsaures, hat man erwärmt, endlich bromsaures Alkali.

Das Ergebniss der Analyse findet eine willkommene Bestätigung in dem Verhalten des Acetdibromamids unter dem Einflusse des Acetamids. Beim Vermischen molecularer Quantitäten beider Verbindungen entsteht reines Monobromamid

$$(C_2H_3O)NBr_2 + (C_2H_3O)NH_2 = 2[C_2H_3ONHBr]$$

Das Acetdibromamid lässt sich noch auf einem anderen Wege direct aus dem Acetamid gewinnen.

Wenn ich oben (vergl. S. 408) für die Darstellung des Acetmonobromamids angegeben habe, dass die Mischung von Acetamid und Brom mit Kalihydrat versetzt werden solle, so ist dies nicht ohne Absicht geschehen. Wendet man statt des Kalihydrats Natronhydrat an, so gelingt der Versuch nur unter gewissen Voraussetzungen, nämlich wenn man in verdünnter Lösung arbeitet. Alsdann entsteht bei Anwendung von 1 Mol. Acetamid, 1 Mol. Brom und 1 Mol. Natriumhydroxyd genau wie bei der Einwirkung von Kalihydrat 1 Mol. Acetmonobromamid, 1 Mol. Bromnatrium und 1 Mol. Wasser. Die Acetverbindung bleibt aber in diesem Fall in der Flüssigkeit gelöst und kann nur durch Ausschütteln mit Aether aus derselben gewonnen werden, wobei begreiflich ganz erhebliche Verluste entstehen.

Bromverbindung des Acetnatriumbromamids. Arbeitet man dagegen mit concentrirter Natronlauge, so nimmt der Process einen sehr wesentlich verschiedenen Verlauf. Es scheidet sich nunmehr, sobald die Mischung von Acetamid und Brom auf Zusatz von Natronlauge anfängt gelb zu werden, eine aus rectangulären Platten bestehende Krystallmasse aus, welche auch im trockenen Zustande eine schwach gelbliche Färbung besitzt. Durch Absaugen und scharfes Pressen wird diese Substanz rein gewonnen. Das nähere Studium dieses Körpers zeigt, dass unter den obwaltenden Umständen nur ein Theil des Acetamids in Wirksamkeit getreten ist. Die Analyse lässt den Körper, um den es sich hier handelt, als Acetamid

erscheinen, in dessen Amidgruppe 1 At. Natrium und 1 At. Brom eingetreten, und welches überdiess 1 Mol. Brom addirt hat, als

$$C_2H_5NaNO_2Br_3 = C_2H_3NNaBr, 2Br + H_2O.$$

	Theorie		Versuch				
C_2	24	7.10	7.40	—	—	—	—
H_5	5	1.48	1.73	—	—	—	—
Na	23	6.80	—	7.12	701	—	—
N	14	4.15	—	—	—	—	—
O_2	32	9.47	—	—	—	—	—
Br_3	240	71.00	—	—	—	70.96	71.17
	338	100.00.					

Hiernach würde diese sonderbare Verbindung durch Wechselwirkung zwischen 1 Mol. Acetamid, 2 Mol. Brom und 2 Mol. Natronhydrat entstehen:

$$(C_2H_3O)NH_2 + 2BrBr + 2NaHO = (C_2H_3O)NNaBr, Br_2, H_2O + NaBr + H_2O \quad (1).$$

Die oben verzeichneten analytischen Ergebnisse entsprechen indessen auch einer Verbindung von 1 Mol. Acetdibromamid und 1 Mol. unterbromigsauren Natrium

$$(C_2H_3O)NBr_2, NaBrO.$$

Diese Verbindung würde sich nach der Gleichung

$$(C_2H_3O)NH_2 + 3BrBr + 4NaHO = (C_2H_3O)NBr_2, NaBrO + 3NaBr + 3H_2O \quad (2)$$

bilden.

Um zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden, wurde im Sinne der ersten Gleichung (1) 1 g Acetamid mit 5.4 g Brom gemischt und die Mischung mit einer 10 g Natronhydrat in 100 ccm enthaltenden Natronlauge versetzt. Bis zur Gelbfärbung waren 14.5 — 15 ccm der Lauge erforderlich; die Theorie verlangt 13.5 ccm. Das ausgeschiedene Salz betrug 79 pCt. der theoretischen Ausbeute. Als man dann in einem anderen Versuche im Sinne der zweiten Gleichung (2) 1 g Acetamid mit 8 g Brom mischte und mit der Natronlauge bis zum Verschwinden der rothen Färbung sättigte, wurden 50 ccm der Natronlauge verbraucht, d. h. genau die Quantität, welche zur Umwandlung der Gesammtmenge des Broms nöthig war. In der That war auch die anfangs in diesem Versuche gebildete kleine Menge Salz unter Gasentwickelung schnell wieder verschwunden.

Diese Ergebnisse sprechen unzweideutig für die erstere Formel. Diese Formel wurde auch noch durch einen synthetischen Versuch bestätigt. Eine wässrige Lösung von Bromamid und Natronhydrat in aequivalenten Mengen wurde mit Brom bis zur schwachen Gelbfärbung versetzt, wodurch sich das Salz alsbald im reinen Zustande ausschied.

Mit einer mässigen Quantität Wasser übergossen löst sich das Dibromid des Natriumbromamids zu einer klaren Flüssigkeit, welche

indessen schon nach wenigen Augenblicken zu einem Haufwerk gelber Krystallnadeln des Dibromamids erstarrt, indem Wasser und Bromnatrium aus dem Molecule austreten. Man erhält auf diese Weise das Dibromid leicht rein; die Ausbeute ist aber keineswegs eine der theoretischen sich nähernde; ein Theil desselben erleidet unter dem Einflusse des Wassers die schon oben (vergl. S. 414) angedeuteten Veränderungen.

Es versteht sich von selbst, dass man das Dibromamid auch alsbald direct aus dem Acetamid erhält, wenn man dieses so behandelt, als ob man es in die Natriumverbindung überführen wollte, nur mit dem Unterschiede, dass man in verdünnter Lösung arbeitet.

Auch bei der Fortsetzung dieser Studien hat mir die vielfach erprobte Thatkraft und Sachkenntniss des Herrn Franz Mylius zur Seite gestanden, dem ich für die werthvolle Hülfe, welche er mir geleistet hat und noch leistet, zu aufrichtigem Dank verpflichtet bin.

75. K. Heumann und P. Köchlin: Verhalten der Chlorsulfosäure zu einigen Metalloïden und zu Zinn.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Die Chlorsulfosäure, auch Sulfurylhydroxylchlorid genannt, ist ihren Bildungsweisen und Reaktionen zufolge als Schwefelsäure zu betrachten, in welcher eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt ist und entsteht wie bekannt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäure, sowie beim Zusammentreffen von rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid mit trockenem Chlorwasserstoffgas.

Der Umstand, dass die Chlorsulfosäure $SO_2<^{OH}_{Cl}$ ihrer Constitution nach sowohl eine wirkliche Säure, als auch gleichzeitig ein Säurechlorid ist und dem entsprechende Reaktionen zeigen kann, veranlasste uns das Verhalten der Chlorsulfosäure einigen Reagentien gegenüber näher zu prüfen, um so ihren doppelten Charakter erkennbarer zu machen. Die bis jetzt mit diesem Körper ausgeführten Reaktionen lassen ihn meist in seiner Eigenschaft als Säure erscheinen und es handelte sich also wesentlich darum sein Verhalten zu solchen Stoffen zu prüfen, denen gegenüber die Verbindung ihre Natur als ein Chlorid geltend machen kann. Sulfurylchlorid wirkt auf einige organische Körper z. B. Anilin und Resorcin direkt chlorirend wie freies Chlor und es schien daher wahrscheinlich, dass Chlorsulfosäure ebenfalls das Chlor ohne Ersatz abzugeben vermöchte — eine Voraussetzung, welche sich leicht chlorirbaren Stoffen gegenüber als richtig erwies.

Im Anschlusse hieran soll später über weitere Reaktionen der Chlorsulfosäure und des Sulfurylchlorids berichtet werden.

Chlorsulfosäure und Schwefel.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken Chlorsulfosäure und Schwefelblumen nicht aufeinander ein, doch fand beim Erwärmen lebhafte Reaktion statt und während Schwefelsäure und Salzsäuregas in regelmässigem Strom entwichen, destillirte ein gelbliches Oel, welches sich durch den Geruch, den Siedepunkt 138° und die Analyse als Schwefelchlorür S_2Cl_2 ergab. (Eine Schwefelbestimmung ergab 47.59 pCt., während S_2Cl_2 47.40 pCt. S verlangt.)

Die Ausbeute an Schwefelchlorür betrug bei einem mit Schwefelüberschuss ausgeführten Versuch 57.6 pCt. der theoretischen Menge und in der That entwich während der Reaktion neben Schwefligsäuregas auch reichlich Chlorwasserstoff. Die Annahme, dass neben einer Zerlegung der Chlorsulfosäure nach der Gleichung: $2ClSO_3H + 2S = S_2Cl_2 + SO_2 + SO_4H_2$ auch eine Zersetzung im Sinne der Gleichung $2ClSO_3H + S = 2HCl + 3SO_2$ erfolge, ist mit der Voraussetzung, dass in der Chlorsulfosäure das Chlor an Schwefel gebunden ist, nicht gut zu vereinigen, dagegen ist wohl anzunehmen, dass zwischen Schwefelchlorür und der entstandenen Schwefelsäure eine weitere Reaktion stattgefunden habe. Das Auftreten von Schwefelchlorür ist andererseits aber auch kein Beweis für die Constitution $Cl—SO_2.OH$, da wir nicht wissen, ob nicht der neu hinzutretende Schwefel sich mit dem Chlor verbunden hatte und der bereits vorhandene als SO_2 oder SO_4H_2 auftrat.

Chlorsulfosäure und Phosphor.

Gelber Phosphor reagirte in der Kälte nur schwach auf Chlorsulfosäure, aber bei 25—30° wurde die Einwirkung lebhaft und es entwichen Ströme von Schwefligsäure- und Salzsäuregas. Dabei erhitzte sich die Flüssigkeit von selbst und trotz guter Kühlung wurde die Reaktion immer stürmischer und endete bei einem Versuch mit heftiger Explosion des Apparates.

Rother Phosphor wurde von Chlorsulfosäure erst bei stärkerem Erwärmen angegriffen, wobei sich Schwefligsäure- und Salzsäuregas reichlich entwickelten, aber nur wenige Tropfen eines Destillats ansammelten, welches Phosphoroxychlorid zu sein schien, da es bei wiederholter Destillation zum grössten Theil bei 110° überging und nach der Zersetzung durch Wasser Reaktion auf Phosphorsäure ergab. Der Rückstand in der Retorte bestand aus syrupdicker Phosphorsäure. Hiernach ist wohl anzunehmen, dass die Chlorsulfosäure zunächst Sauerstoff und Chlor an den Phosphor übertrug und so Phosphorsäure

und ein Chlorid des Phosphors bildete, dass aber letzteres sich mit der gleichzeitig entstandenen Schwefelsäure sofort weiter zersetzte, und dabei als secundäres Product das beobachtete Phosphoroxychlorid erzeugte. Die Reaktion ist also nicht als eine glatt verlaufende zu bezeichnen. Chlorschwefel, dessen Auftreten der Constitution $Cl—SO_2.OH$ entsprechend hätte erwartet werden können, entstand nicht.

Chlorsulfosäure und Arsen.

Gepulvertes Arsen reagirte bei gelindem Erwärmen auf die Säure unter lebhafter Entwickelung von Schwefeldioxyd. Bei stärkerem Erhitzen destillirte eine wasserhelle Flüssigkeit, von welcher einige Tropfen, in Wasser gebracht, sofort Arsenikausscheidung bewirkten. Bei der Rektifikation entwich viel Schwefligsäuregas, welches in der Flüssigkeit gelöst zu sein schien, doch da bei wiederholter Destillation die Flüssigkeit fast ganz zwischen 128 und 130° überging, ohne ganz schwefelfrei zu werden und sich bei jeder Destillation geringe Mengen von Schwefligsäuregas entwickelten, so schien es als ob neben dem aus Arsentrichlorid bestehenden Hauptprodukt (Siedep. 134°) noch eine geringe Menge einer vielleicht aus Arsentrichlorid und Chlorsulfosäure gebildeten Doppelverbindung zugegen war, doch betrug der Schwefelgehalt des Destillats nur 2.63 pCt.

Durch wiederholtes Destilliren über gepulvertem Arsen wurde schliesslich eine constant bei 132° siedende, schwefelfreie Flüssigkeit erhalten, welche sich bei der Analyse als reines Arsentrichlorid erwies. Die zur Analyse dienende Substanz wurde in einem Glaskügelchen abgewogen und durch Wasser zersetzt; die arsenige Säure konnte dann mit Jod titrirt und das Chlor als Chlorsilber bestimmt werden.

	Gefunden	Berechnet für AsA_3
As	41.70	41.35 pCt.
Cl	58.63	58.65 »
	100.33	100.00 pCt.

Für den Verlauf der Reaktion ist es charakteristisch, dass bei Anwendung von 33.4 g Arsen (1 Atom) und 156 g Chlorsulfosäure (3 Moleküle) 0.75 g Arsen unangegriffen und 7 g in Form von Arsenigsäure-Anhydrid in der Retorte zurückblieben, während 65.7 g rohes Arsentrichlorid überdestillirten. Die angewandte Chlorsulfosäure hätte bei glatter Abgabe ihres sämmtlichen Chlors 80.9 g Arsentrichlorid liefern können. Immerhin erscheint die Reaktion zwischen Arsen und Chlorsulfosäure im Wesentlichen als ein Zerfallen des Letzteren in Chlor, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure: $2ClSO_3H = 2Cl + SO_2 + SO_4H_2$. Dass das Arsen theilweise weiter zersetzend auf die ent-

standene Schwefelsäure einwirkt, dürfte die Veranlassung zur Bildung des in der Retorte bleibenden Arseniks sein.

Chlorsulfosäure und Antimon.

Antimon liefert mit Chlorsulfosäure erhitzt etwas Antimontrichlorid als Destillat, doch findet auch hier eine weitergehende Zersetzung des Anfangs gebildeten Antimontrichlorids mit der entstehenden Schwefelsäure statt, sodass ein grosser Theil des Antimons als weisse nichtflüchtige Verbindung in der Retorte zurückbleibt.

Chlorsulfosäure und Zinn.

Das den letzterwähnten Metalloïden so nahe verwandte Zinn wirkt auf Chlorsulfosäure in analoger Weise ein, doch ist die Reaktion eine weit glättere, da Zinntetrachlorid sich mit Schwefelsäure nicht so leicht zersetzt, wie z. B. das Chlorid des Antimons. — Stanniol oder fein granulirtes Zinn reagirte schon in der Kälte lebhaft mit Chlorsulfosäure und unter bedeutender Selbsterhitzung entwich Schwefligsäuregas, während sich in der Vorlage ein aus zwei Flüssigkeitsschichten bestehendes Destillat ansammelte. Die untere Schichte bestand im Wesentlichen aus unveränderter Chlorsulfosäure, während die obere, etwas Schwefligsäuregas absorbirt haltende Flüssigkeit nach dem Rectificiren über etwas Zinn constant zwischen 113—114° kochte (726 mm Druck) und sich als wasserfreies reines Zinntetrachlorid erwies

Gefunden	Theorie für $SnCl_4$
Sn (als SnO_2 bestimmt) = 45.38 pCt.	Sn = 45.41 pCt.

Die Ausbeute an Zinntetrachlorid war fast die theoretische, sodass die Reaction durch die Gleichung:

$$4\,SO_2\begin{Bmatrix}OH\\Cl\end{Bmatrix} + Sn = SnCl_4 + 2\,SO_2 + 2\,SO_4H_2$$

ausgedrückt werden kann.

Da die Einwirkung des Zinns auf Chlorsulfosäure bei verhältnissmässig niedriger Temperatur so glatt verläuft und das gebildete Zinntetrachlorid nicht abdestillirt werden muss, sondern mit dem Scheidetrichter von dem übrigen Reaktionsproduct getrennt werden kann, so erlaubte gerade diese Reaktion eine Prüfung der Frage, ob die Chlorsulfosäure durch die Einwirkung Chlor entziehender Stoffe vielleicht zunächst nach der Gleichung $2\,ClSO_2.OH = 2\,Cl + \begin{matrix}SO_2.OH\\SO_2.OH\end{matrix}$ zerfällt und Unterschwefelsäure als erstes Product liefert, welches durch den Einfluss höherer Temperatur weiterhin in Schwefelsäure und Schwefligsäure-Anhydrid zersetzt wird. Das bei möglichst niederer Temperatur dargestellte Reaktionsproduct wurde mit Wasser verdünnt und mit Baryt übersättigt. In dem Filtrat konnte jedoch durch Kochen

mit Salpetersäure kein Baryumsulfat erzeugt werden. Hiernach ist bei der Einwirkung des Zinns auf Chlorsulfosäure entweder keine Unterschwefelsäure gebildet oder bei der Reaktion selbst wieder vollständig zersetzt worden.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Reaktion zwischen Zinn und Chlorsulfosäure erfolgt, veranlasste ferner den Versuch, Zinntetrachlorid durch Zuleiten von Chlorwasserstoffgas zu mit rauchender Schwefelsäure übergossenem Zinn darzustellen. In der That destillirte beim Erwärmen reichlich eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich als reines Zinntetrachlorid erwies. Im vorliegenden Falle wird also durch Chlorwasserstoff die höchste Chlorirungsstufe des Zinns gebildet, während die anwesende Schwefelsäure nicht nur als Oxydationsmittel wirkt, sondern auch das gebildete Wasser aufnimmt und dadurch die Zersetzung des Zinnchlorids durch dasselbe verhindert.

Chlorsulfosäure und Kohle.

Gepulverte, frisch ausgeglühte Holzkohle entwickelte beim starken Erhitzen mit Chlorsulfosäure nicht verdichtbare Gase in grosser Menge. Wie nicht anders zu erwarten stand, fand also bei dieser Reaktion keine Abgabe von Chlor an die Kohle statt. Die entweichenden Gase enthielten viel Schwefligsäure-Anhydrid, welche durch Jodlösung absorbirt wurde, ferner Kohlensäure, die durch Barytwasser und Chlorwasserstoff, das mit Silberlösung erkannt wurde; ausserdem bildete sich aber auch Kohlenoxyd[1]) in sehr reichlicher Menge. Kohlenoxysulfid wurde nicht beobachtet. Die Zersetzung der Chlorsulfosäure verläuft also nach folgenden Reaktionen:

$$SO_3HCl + C = SO_2 + HCl + CO$$

und

$$2\,SO_3HCl + C = 2\,SO_2 + 2\,HCl + CO_2.$$

Chlorsulfosäure wirkt demnach auf Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon und Zinn im Allgemeinen direkt chlorirend, wobei gleichzeitig Schwefligsäure-Anhydrid und Schwefelsäure auftreten. Letztere veranlasst durch ihre Einwirkung auf die betreffenden Elemente und deren Chloride secundäre Reaktionen, welche die Bildung von Sauerstoffverbindungen der Metalloide zur Folge haben.

Kohle reagirt in anderer Weise und erzeugt CO, CO_2, HCl und SO_2.

Zürich, chem. techn. Laborat. des Polytechnikums.

---

[1]) Bei der Zersetzung erhitzter Schwefelsäure durch Kohle bildet sich bekanntlich ebenfalls ausser Schwefligsäuregas nicht nur Kohlendioxyd, sondern auch Kohlenoxyd in sehr beträchtlicher Menge. Sonderbarer Weise findet man in den meisten, selbst grösseren Lehrbüchern nur das Auftreten der Kohlensäure erwähnt.

78. C. Schotten: Beitrag zur Kenntniss des Piperidins.

[Aus der chem. Abtheilung des physiol. Instituts zu Berlin.]

Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Februar vom Verfasser.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Aus der im vorigen Jahre in diesen Berichten veröffentlichten Untersuchung A. W. Hofmann's über das Piperidin weiss man, dass das Methylpiperidin sich mit Jodmethyl zu einer krystallisirten Verbindung vereinigt, welche bei der Behandlung mit Silberoxyd in eine Ammoniumbase übergeht, die ihrerseits in der Wärme in Wasser und das flüchtige Dimethylpiperidin zerfällt; dass weiter das Dimethylpiperidin sich neuerdings mit den Elementen des Methylalkohols zu einer Ammoniumbase verbindet, die sich in der Wärme in Wasser, Trimethylamin und den Kohlenwasserstoff Piperylen spaltet. In derselben Abhandlung ist gezeigt worden, dass die aus Aethylpiperidin und Jodmethyl und nachherige Behandlung mit Silberoxyd hergestellte Ammoniumbase beim Erhitzen nicht in Methyl-Aethylpiperidin und Wasser zerfällt, sondern in Methylpiperidin, Aethylen und Wasser. Um zu erfahren, wie sich Ammoniumbasen anderer substituirter Piperidine in der Wärme verhielten, habe ich das Amyl- und das Benzylpiperidin der Behandlung mit Jodmethyl unterworfen und gefunden, dass die resultirenden Ammoniumbasen in der Wärme nicht wie das Aethylderivat in Methylpiperidin und einen Kohlenwasserstoff zerfallen, sondern dass sowohl das Methylamyl-, wie das Methylbenzylpiperidin unzersetzt flüchtige Basen sind, welche sich wieder mit Jodmethyl zu krystallisirten Verbindungen vereinigen. Ich habe ferner gefunden, dass die Dimethylbenzylammoniumbase in der Wärme in Wasser, Dimethylbenzylamin und Piperylen zerfällt.

Hrn. Professor Hofmann, der mir die Bearbeitung dieses Gebietes freundlichst überlassen hat, spreche ich hier meinen Dank aus.

Amylpiperidin.

Das Amylpiperidin ist schon von Cahours[1]), und zwar aus Piperidin und Amyljodid dargestellt worden. Ich stellte es durch kurze Digestion von Piperidin, Amylbromid und wässriger Kalilauge her. Es ist ein farbloses Liquidum, im Geruch dem Amylamin ähnlich, leichter als Wasser und in diesem kaum löslich. Als Siedepunkt fand ich bei 188°, Cahours giebt 186° an. Die Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes ergab 27.06 pCt. Platin, die Theorie verlangt 27.29 pCt. [2]).

[1]) Cahours, Ann. Chim. Phys. [3] XXXVIII, 76.

[2]) In allen in dieser Arbeit vorkommenden Berechnungen ist das Atomgewicht des Platins noch zu 197 angenommen.

Methylamylpiperidin.

Das Amylpiperidin vereinigt sich mit Jodmethyl unter starker Erwärmung zu einer harten, krystallinischen Masse. Das Methylamylpiperylammoniumjodid krystallisirt aus heissem, absolutem Alkohol beim Erkalten fast vollständig in derben Prismen wieder aus. Der Rest kann aus den Mutterlaugen durch Aether gefällt werden. Der Schmelzpunkt des Jodids liegt bei 195°. Bei der Analyse wurden die folgenden Werthe erhalten:

	Berechnet für $C_5H_{10}N.C_5H_{11}.CH_3J$		Gefunden		
C_{11}	132	44.44	44.54	—	pCt.
H_{24}	24	8.42	8.30	—	»
N	14	4.38	—	—	»
J	127	42.76	—	42.69	»
	297	100.00			

Das Destillationsprodukt der aus dem Jodid mittels Silberoxyd hergestellten Ammoniumbase löste sich fast vollständig in Salzsäure Eine geringe Menge Amylen, die sich durch den Geruch bemerkbar machte, wurde der salzsauren Lösung durch Aether entzogen. Die aus ihrer Salzlösung durch Kali in Freiheit gesetzte Base begann bei etwa 120° zu destilliren; das Thermometer stieg dann rasch bis über 190°. Der Siedepunkt des Methylamylpiperidins liegt zwischen 190 und 193°. Die neue Base ist wenig löslich in Wasser und specifisch leichter als dieses; sie riecht mehr ammoniakalisch, als das Amylpiperidin. Ihr salzsaures Salz ist durchaus verschieden von dem des Amylpiperidins, leicht schmelzbar und sehr hygroskopisch. Auch das Platinsalz unterscheidet sich scharf von dem des Amylpiperidins; es ist schwieriger in Wasser löslich; bei etwa 100° wird es weich; im Capillarrohr schmilzt es bei 140° zu einer klaren Flüssigkeit. Unter Wasser schmilzt es schon weit unter 100°. Die Analyse des Platinsalzes ergab das folgende Resultat. Zur zweiten Platinbestimmung war das Salz 4 Stunden bei 100—115° getrocknet worden und im geschmolzenen Zustand; zur ersten Platinbestimmung und zur Verbrennung war es *in vacuo* über Schwefelsäure getrocknet worden.

	Berechnet für $C_5H_9N.C_5H_{11}.CH_3.HCl\,pt\,Cl_2$		Gefunden			
C_{11}	132	35.20	35.02	—	—	pCt.
H_{24}	24	6.40	6.54	—	—	»
N	14	3.73	—	—	—	»
Cl_3	106.5	28.40	—	—	—	»
Pt	98.5	26.27	—	26.14	26.27	»
	375	100.00				

Das Methylamylpiperidin lässt sich mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzen, ohne sich zu verändern. Erhitzt man das trockne, salzsaure Salz im Salzsäurestrom, so zerfällt es zum Theil. Es destillirte ein Kohlenwasserstoff über und eine gewisse Menge von salzsaurem Salz. Die aus dem Salzgemisch, welches übergegangen und im Destillationsgefäss zurückgeblieben war, in Freiheit gesetzte Base begann schon bei 100° zu destilliren; die letzten Antheile gingen bei 190° über und enthielten, nach dem Ansehen und Verhalten des Platinsalzes, noch Methylamylpiperidin; der niedrig siedende Theil enthielt Methylpiperidin und etwas Piperidin. Um Piperidin neben Substitutionsprodukten, wie Methylpiperidin, nachzuweisen, behandelt man zweckmässig die zu untersuchende Base mit verdünnter Säure und Kaliumnitrit. Piperidin geht dabei in das weiter unten eingehender besprochene Nitrosopiperidin über, welches sich aus verdünnter, saurer Lösung durch Aether extrahiren lässt und an dem eigenthümlichen Geruch leicht erkannt werden kann.

Mit Jodmethyl verbindet sich das Methylamylpiperidin unter schwacher Erwärmung zu einem krystallinischen Additionsprodukt.

Benzylpiperidin.

Benzylchlorid wirkt heftig auf Piperidin ein. Setzt man nach beendigter Reaktion Wasser zu dem Einwirkungsprodukt, so scheidet sich das Benzylpiperidin als Oel an der Oberfläche ab. Es ist leichter als Wasser und in diesem fast gar nicht löslich; es siedet bei 245°. Der Geruch ist der der Benzylverbindungen und zugleich schwach ammoniakalisch. Die Analyse des schwer löslichen Platindoppelsalzes ergab folgende Werthe:

	Berechnet für $C_5H_{10}.N.C_7H_7.HCl.ptCl_2$		Gefunden		
C_{12}	144	37.80	38.04	—	pCt.
H_{18}	18	4.72	5.01	—	»
N	14	3.68	—	—	»
Cl_3	106.5	27.95	—	—	»
Pt	98.5	25.85	—	25.63	»
	381	100.00			

Methylbenzylpiperidin.

Das Benzylpiperidin vereinigt sich mit Jodmethyl unter Erwärmung. Das entstehende Ammoniumjodid krystallisirt aus heissem, absolutem Alkohol beim Erkalten in derben Prismen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (145°) zersetzt es sich unter Entwicklung von Benzyljodid. Die Analyse ergab die für die Formel $C_5H_{10}N.C_7H_7.CH_3J$ berechneten Zahlen:

	Berechnet		Gefunden			
C_{13}	156	49.21	49.16	48.97	—	pCt.
H_{20}	20	6.31	6.99	6.59	—	»
N	14	4.42	—	—	—	»
J	127	40.06	—	—	39.95	»
	317	100.00				

Durch Silberoxyd wird das Jodid in eine Ammoniumbase verwandelt, die mit Platinchlorid ein schwerlösliches Doppelsalz bildet. Das letztere enthielt 24.72 pCt. Platin; die Theorie fordert 24.94 pCt. In der Hitze zerfällt die Ammoniumbase in Wasser und das flüchtige Methylbenzylpiperidin. Dasselbe siedet ungefähr bei derselben Temperatur wie das Benzylpiperidin (245°) und gleicht ihm auch in mancher andern Eigenschaft. Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse des gut krystallisirten Platinsalzes festgestellt.

	Berechnet für $C_5H_9N\,C_7H_7\,.\,CH_3\,.\,HCl\,pt\,Cl_2$		Gefunden			
C_{13}	156	39.49	39.02	—	—	pCt.
H_{20}	20	5.06	5.38	—	—	»
N	14	3.54	—	—	—	»
Cl_3	106.5	26.97	—	—	—	»
Pt	98.5	24.94	—	24.56	24.60	»
	395	100.00.				

In ganz geringer Menge entstand bei der Destillation der Ammoniumbase Benzylalkohol und eine niedrig siedende Base, wahrscheinlich Methylpiperidin.

Mit Jodmethyl verbindet sich die neue Base unter nur schwacher Erwärmung. Das Jodid lässt sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt entwickelt es, wie das oben beschriebene Homologe, Benzyljodid. Die Formel $C_5H_9\,.\,N\,.\,C_7H_7\,.\,CH_3\,.\,CH_3J$ verlangt 38.37 pCt. Jod; gefunden wurden 38.35 pCt. Die aus dem Jodid mittelst Silberoxyd hergestellte Ammoniumbase zersetzt sich unter dem Einflusse erhöhter Temperatur. Unter den Destillationsprodukten wurde mit Bestimmtheit Piperylen nachgewiesen durch Ueberführen in das bei 114.5° schmelzende Tetrabromid $C_5H_8Br_4$. Die neben Piperylen übergegangene Base wurde in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Nachdem sich zuerst ein Salz ausgeschieden, welches, nach der Analyse zu urtheilen, grösstentheils aus dem Doppelsalz des Methylbenzylpiperidins bestand (es enthielt 25.33 pCt. Pt.), setzte sich aus den Mutterlaugen bei längerem Stehen ein zweites gut krystallisirtes Salz ab, welches nach der Platinbestimmung das Benzyldimethylamin enthielt. Es wurden 28.59 und 28.41 pCt. Platin gefunden, während die Theorie 28.89 pCt. verlangt. In geringer Menge war wiederum Benzylalkohol nachweisbar.

Nitrosopiperidin.

Durch Destillation der Nitrosoverbindung des dem Piperidin homologen Coniins mit Phosphorsäureanhydrid hat Wertheim[1]) den Kohlenwasserstoff Conylen erhalten. Derselbe Autor hat das von Cahours zuerst beobachtete Nitrosopiperidin durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Piperidin dargestellt und eingehend untersucht, von einer Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid aber in diesem Fall nichts mitgetheilt. Da Wertheim, nach der Angabe der Siedetemperatur zu urtheilen, das Nitrosopiperidin nicht im ganz reinen Zustand in Händen hatte, habe ich dasselbe nochmals dargestellt und der Einwirkung wasserentziehender Mittel ausgesetzt; ich habe dabei gefunden, dass sowohl beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid als mit Chlorzink nur Spuren von Piperylen gebildet werden, dass die Masse aber grösstentheils verharzt. — Fast die theoretische Ausbeute an Nitrosopiperidin erhält man durch Aufkochen einer verdünnten salzsauren oder schwefelsauren Lösung von Piperidin mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit. Die so dargestellte Verbindung ist ein schwach gelb gefärbtes, aromatisch riechendes Liquidum, welches bei 218° siedet. In concentrirter Salzsäure löst sich das Nitrosopiperidin, wird aber durch Wasser wieder gefällt; es ist specifisch schwerer als Wasser. Mit Säuren im geschlossenen Rohr erhitzt und bei der Behandlung mit Natriumamalgam zerfällt es in Piperidin und salpetrige Säure, resp. Piperidin und Ammoniak. Wertheim zerlegte es durch Erhitzen in Salzsäuregas in Piperidin und NOCl, durch Behandlung mit Zink und Salzsäure in Piperidin und Ammoniak. Ich habe bei der Behandlung mit Natriumamalgam neben den erwähnten Produkten in geringer Menge mit Wasserdämpfen flüchtige, bei 58° schmelzende Krystalle erhalten, die noch basische Eigenschaften hatten. Zu einer Untersuchung der Substanz reichte die Menge nicht aus.

Piperylurethan.

Lässt man Chlorkohlensäureäther zu Piperidin tropfen, so bildet sich unter bedeutender Wärmeentwicklung neben salzsaurem Piperidin das Urethan. Man scheidet das letztere durch Wasser aus dem Reaktionsgemisch ab. Es ist ein farbloses Liquidum, welches bei 211° unzersetzt siedet; es ist schwerer wie Wasser und darin fast unlöslich. Aus einer Lösung in concentrirter Salzsäure wird es durch Wasserzusatz wieder ausgeschieden. Es lässt sich mit concentrirter Salzsäure und mit concentrirter Kalilauge kochen, ohne Zersetzung zu erleiden; mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf etwa 100° erhitzt, zerfällt es in Piperidin, Kohlensäure und Chloräthyl. Bei der Behandlung mit

[1]) Ann. Chem. Pharm. 123, 157; 130, 269.

Ammoniak und mit Piperidin liefert es die in Wasser leicht löslichen Harnstoffe.

Die Analysen lieferten das folgende Resultat:

	Berechnet für $C_5H_{10}N.COOC_2H_5$		Gefunden		
C_8	96	61.15	60.99	60.67	pCt.
H_{15}	15	9.55	9.62	9.84	»
N	14	8.92	—	—	»
O_2	32	20.38	—	—	»
	157	100.00.			

Ich hoffte, durch Erhitzen des Piperylurethans mit Phosphorsäureanhydrid, analog der bei andern Urethanen verlaufenden Reaktion, Alkohol abzuspalten und so zu einem Cyanat des Radikals C_5H_9 zu gelangen; allein dieser Körper entsteht nicht, das Gemisch verharzt beim Erhitzen sehr bald vollständig [1]). Das Urethan hat einen schwach bitteren, adstringirenden Geschmack und einen angenehmen Geruch; ein in hohem Grade unangenehmer, intensiver Geruch haftet Einem dagegen nach dem Arbeiten mit diesem Körper an den Händen und in den Kleidern. Das Urethan wirkt nicht oder wenig giftig. Ein Kaninchen vertrug ohne Nachtheil 6 g, welche ihm in einem Zeitraum von fünf Tagen in den Magen eingegeben wurden. Ein Theil des Urethans scheint unverändert durch den Organismus zu gehen; als ich den eingedampften Harn mit Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzt hatte, entwich beim Oeffnen ein mit grüner Flamme brennendes Gas, wohl Chloräthyl, und aus der salzsauren Lösung wurde durch Alkali eine brennbare, piperidinähnlich riechende Base abgeschieden. Ich habe vor, den Versuch mit einem andern Derivat des Piperidins, dem Benzoylpiperidin oder dem Piperin zu wiederholen.

Acetyl- und Oxalylpiperidin.

Von Verbindungen des Piperidins mit Säureradikalen hat Cahours (loc. cit.) das Benzoyl- und das Cuminylpiperidin beschrieben. Ich habe noch das Acetyl- und das Oxalylpiperidin dargestellt. Ersteres, aus Piperidin und Acetylchlorid gewonnen, ist ein bei 224° siedendes Liquidum, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar und daher nur schwierig vollständig davon zu befreien. Zur Darstellung des Oxalylpiperidins wurden äquivalente Mengen Piperidin und Oxalsäureäthyläther mit einander erhitzt und das Reaktionsprodukt der Destillation unterworfen.

Das Oxalylpiperidin siedet oberhalb 360°; es erstarrt in der Kälte, nach dem Pressen zwischen Fliesspapier krystallisirt es aus

[1]) Ich beabsichtige den analogen Versuch mit dem Urethan des Coniins auszuführen.

Aether in Nadeln, die bei 90° schmelzen. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, unlöslich in concentrirter Alkalilauge.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

	Berechnet für $(C_5H_{10}N.CO)_2$		Gefunden
C_{12}	144	64.29	64.32 pCt.
H_{20}	20	8.93	9.16 »
N_2	28	12.50	— »
O_2	32	14.28	— »
	224	100.00.	

Ueberführung des Piperidins in Pyridin.

Durch Erhitzen einer concentrirten, wässrigen Lösung von salzsaurem Piperidin mit Brom im geschlossenen Rohr hat A. W. Hofmann[1]) einen Körper von der Formel $C_5H_2Br_2(OH)N$ dargestellt, welcher sich vom Pyridin ableiten lässt, aber durch Bromiren des Pyridins nicht erhalten werden kann. Aus dem Pyridin entsteht unter der erschöpfenden Einwirkung des Broms, wie Hofmann bei derselben Gelegenheit gezeigt hat, das Dibrompyridin, $C_5H_3Br_2N$. W. Königs[2]) hat Pyridin durch längeres Erhitzen von Piperidin mit concentrirter Schwefelsäure auf 300° erhalten. Ich bin in der von Hofmann angedeuteten Richtung vorgegangen und habe durch Behandeln von trocknem salzsauren Piperidin mit Brom das oben erwähnte Dibrompyridin erhalten. Hat man das trockne Salz in Quantitäten von etwa 2 g mit Brom, und zwar so, dass 10 Atome Brom auf ein Molekül Piperidin kommen, 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf etwa 180° erhitzt, so entweichen beim Oeffnen des Rohrs Ströme von Bromwasserstoff. Bringt man nun den Röhreninhalt mit Wasser in einen Kolben und leitet einen Strom von Wasserdampf durch die saure Lösung, so geht, nachdem etwa überschüssig angewendetes Brom ausgetrieben ist, das Dibrompyridin mit den Wasserdämpfen über, um schon im Kühler krystallinisch zu erstarren. Die übrigbleibende saure Lösung enthält nur geringe Mengen einer basischen, nach Pyridin riechenden Materie. Ich habe trotzdem aus 2 g Piperidin nicht mehr als ein halbes Gramm reinen, aus Alkohol umkrystallisirten Dibrompyridins erhalten; ich vermuthe, dass ein Theil des Körpers sich mit der Bromwasserstoffsäure verflüchtigt; denn auch wenn man ihn aus dem Pyridin darstellt, bleibt die Ausbeute weit hinter der von der Theorie angedeuteten zurück.

[1]) Diese Berichte XII, 984.
[2]) Diese Berichte XII, 2341.

77. Leo Liebermann: Ueber die trockenen Destillationsprodukte der Weinsäure.

(Der kgl. ungar. Academie d. Wissenschaften vorgelegt am 17. October 1881.)
(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim raschen Erhitzen der Weinsäure bemerkt man bekanntlich bei jenem Punkt, wo sie sich zu bräunen beginnt, einen starken Geruch nach verbranntem Zucker. Um die Ursache desselben zu erforschen, habe ich jene Stoffe, in die sich die Weinsäure beim Erhitzen umsetzt, einer Untersuchung unterzogen und gefunden, dass destillirtes Wasser daraus eine Substanz aufnimmt, welche alkalische Kupferlösung schon in der Kälte reducirt und mit ammoniakalischer Silberlösung einen starken Silberspiegel giebt. Weitere Versuche haben ergeben, dass diese Substanz flüchtig ist, da die Weinsäure über einen gewissen Grad, oder bei einem niedrigeren längere Zeit erhitzt, ihre Fähigkeit zu reduciren verloren hatte. — Es ergab sich hieraus und auch aus andern Erfahrungen wie solche später erwähnt werden sollen, dass es am zweckmässigsten sein dürfte, die reducirende Substanz durch trockene Destillation zu gewinnen, wie auch, dass man es hier wahrscheinlich mit einem aldehydartigen Körper zu thun habe, wie einen solchen, wenn auch nur in Spuren und ohne dessen Natur weiter zu studiren, auch schon Völckel[1]) unter den trockenen Destillationsprodukten der Weinsäure angetroffen hat. — Ich habe es nicht für überflüssig gehalten auch die übrigen Destillations- resp. Spaltungsprodukte der Weinsäure einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, einestheils darum, um mich von deren Natur selbst zu überzeugen, anderntheils, um einen Begriff über die Mengenverhältnisse dieser Spaltungsprodukte zu bekommen, da darüber meines Wissens nichts bekannt ist; endlich weil zu hoffen war, dass es vielleicht möglich sein wird, aus den gefundenen Säuren einen Schluss auf die Natur des reducirenden Körpers zu ziehen, von dem vorauszusehen war, dass seine Erkennung, wenn überhaupt möglich, nicht geringe Schwierigkeiten bieten wird.

250 g gepulverte Weinsäure wurden also, mit $^1/_3$ Glaspulver gut gemischt, in einer Retorte mit Kühler erhitzt. Zuerst entweicht Wasser; später erscheint ein Gasgemisch, welches aus Wasserdampf, Kohlenoxyd und Kohlensäure besteht; diesem folgen die bekannten weissen, stechend und nach gebranntem Zucker riechenden Dämpfe (bei 130—150°) und dann destillirt ein reines, bernsteingelbes Oel, dessen Reduktionsfähigkeit am stärksten ist, das aber gesondert aufgefangen sich doch als zum grössten Theile aus Säure bestehend

[1]) Ann. Chem. Pharm. 89, 57.

manifestirt; gegen Schluss der Operation, gegen 270—280°, erscheinen theerartige braune Oele. —

Das stark reducirende Destillat (circa 100 ccm) wird behufs Trennung der obenauf schwimmenden braunen Oele filtrirt. Die Menge dieser theerartigen Substanz beträgt 3 g. Das bräunlichgelbe und stark saure Filtrat scheidet nach kurzem Abdampfen und Stehenlassen Krystalle aus, deren Menge 2.1 g beträgt. Diese Krystalle sind nach einmaligem Umkrystallisiren schon genügend rein; ihre Zusammensetzung erweist dieselbe als Pyroweinsäure:

Nach einmaligem Umkrystallisiren		Nach zweimaligem Umkrystallisiren	
C	45.27	C	45.21 pCt.
H	7.00	H	6.19 »

Pyroweinsäure

C	45.45 pCt.
H	6.06 »

Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Bleicarbonat neutralisirt, was darum zweckmässiger ist als mit anderen Körpern zu neutralisiren, weil ersteres die Flüssigkeit zugleich so stark reinigt, dass die von der Bleiverbindung abfiltrirte Flüssigkeit schon hellgelb ist.

Dieses Filtrat wird jetzt mit Aether geschüttelt, so lange derselbe noch etwas aufnimmt. — Beim Schütteln mit Aether scheidet sich in weissen Flocken (wahrscheinlich in Folge des Ozongehaltes des Aethers) ein Körper aus, welcher nach einer Bleibestimmung nichts anderes als etwas basisch gewordenes brenztraubensaures Blei ist. Er enthält 56.65 pCt. Blei, während brenztraubensaures Blei 53.25 pCt. enthalten soll. Seine Menge betrug 2.22 g. —

Untersuchung der mit Aether geschüttelten Bleisalzlösung.

Der Rückstand auf dem Filter wird gut ausgekocht, um noch zurückgebliebene lösliche Bleisalze zu gewinnen, und die Lösung mit dem früheren Filtrat vereinigt. — Schon nach kurzem Verdampfen scheidet sich ein körniger, nicht krystallinischer Körper aus, welcher beim Kochen mit Wasser orangegelb wird.

In dieser sehr schwer löslichen Bleiverbindung ergaben 3 Bleibestimmungen folgende Resultate:

Pb	I	54.00 pCt.
»	II	54.21 »
»	III	54.22 »

Der Körper ist daher brenztraubensaures Blei, dessen Bleigehalt sich auf 54.25 pCt. berechnet. Die Menge des gefundenen brenztraubensauren Bleies beträgt . . . . . 17.752 g

früher 2.220 g

Es wurden daher im ganzen gefunden . . . . . 19.972 g

brenztraubensaures Blei, was 9,24 g Brenztraubensäure entspricht. —

Die vom brenztraubensauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit wurde, da sie keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, mit Schwefelsäure zersetzt; das Filtrat vom schwefelsauren Blei wird der Destillation unterworfen. In's Destillat gehen die flüchtigen, in der Retorte bleiben die nichtflüchtigen Säuren.

Untersuchung des sauren Destillats.

Das saure Destillat wird mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Die vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirte Lösung scheidet beim Verdunsten schöne, säulenförmige Krystalle von ameisensaurem Baryum aus.

	Berechnet	Gefunden
Ba	60.35	60.31 pCt.

Die Menge des ameisensauren Baryums beträgt circa 1.0 g entsprechend 0.4 g Ameisensäure.

Im sauren Destillat finden sich, trotzdem dessen Geruch an höhere Fettsäuren erinnert, doch keine quantitativ bestimmbaren Spuren mehr. Auch Spuren von Essigsäure lassen sich nur nachweisen, wenn das Destillat mit Quecksilberoxyd gekocht wird. Im Filtrate findet man dann etwas Essigsäure.

Untersuchung der in der Retorte gebliebenen nicht flüchtigen Säuren.

Die Flüssigkeit wird mit Barytwasser neutralisirt. Das Filtrat vom Baryumsulfat wird eingedampft und der Rückstand mit der 4 fachen Menge 96 procentigen Alkohols gemischt. Die alkoholische Lösung wird nach dem Filtriren abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Zinksulfat zersetzt. Die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Lösung enthält milchsaures Zink, kenntlich an seiner Krystallform. — Es ist nach dem Ergebniss einer Krystallwasserbestimmung, die leider nur mit wenig Substanz ausgeführt werden konnte, isopropylsaures Zink.

0.212 g Substanz verloren 0.0405 g Wasser:

Berechnet	Gefunden
18.18	18.95 pCt.

Aus einer anderen Probe habe ich das Kalksalz der Milchsäure dargestellt, indem ich die in der Retorte befindliche Flüssigkeit mit Kalkwasser neutralisirte, nach dem Einleiten von Kohlensäure filtrirte, das Filtrat abdampfte und den Rückstand in (85 procentigem) Alkohol löste. Die filtrirte alkoholische Lösung schied bei langsamem Verdunsten kleine (mikroskopische) Krystalle aus, welche nach Art des milchsauren Kalks ringsherum mit zahlreichen Krystallradien besetzt waren. Ihre Menge war sehr gering.

Untersuchung der ätherischen Lösung.

Der Aether wird verdampft. Es bleibt ein bräunlicher, ölartiger Körper zurück, dessen Menge 2 g beträgt. Nachdem dieser Rückstand keine Neigung zur Krystallisation zeigt, wird er in Alkohol gelöst, der denselben sehr leicht aufnimmt. Die alkoholische Lösung wird unter der Luftpumpe verdunstet. — Nach 3- bis 4 wöchentlichem Stehen bilden sich kleine, aber gut ausgebildete Krystalle, welche besonders an den Wänden der gläsernen Krystallisationsschale deutlich sichtbar sind und unter dem Mikroskope rhombische, dicke Tafeln bilden. Der grösste Theil des Rückstandes besteht jedoch aus einem eigenthümlichen, nicht unangenehm riechenden, harzartigen Körper, welcher gleichfalls verstreut einzelne Krystalle enthält. Die Krystalle, welche sämmtlich mit diesem harzigen Körper verunreinigt sind, können nur schwer und mit grossem Verlust gereinigt werden, da sie gemeinschaftliche Lösungsmittel haben; dies ist mir nur einigermassen mit Aetheralkohol gelungen, der den harzartigen Körper etwas leichter löst als die Krystalle. Die Krystalle reduciren nicht Silberlösung; nur der harzartige Körper zeigte Reduktionsvermögen, aber ein schon viel schwächeres, als es dasjenige der ursprünglichen trockenen Destillationsprodukte war.

Nachdem, wie schon erwähnt, die Menge der Krystalle eine geringe war, und es nicht gelingen wollte, sie vollständig rein zu bekommen, was nicht nur die Analyse, sondern auch eine Schmelzpunktbestimmung unmöglich machte, will ich mittheilen, wie ich mir dennoch eine Meinung über das Wesen dieser Krystalle gebildet habe. Ich habe oben erwähnt, dass ich unter den trockenen Destillationsprodukten der Weinsäure auch Milchsäure in sehr kleinen Mengen gefunden habe. Diese konnte kaum anders in's Destillat gelangt sein, als in Form von Milchsäureanhydrid, welches dann langsam Wasser aufnehmend in Milchsäure überging. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass diese Krystalle vielleicht Milchsäureanhydrid wären. — Da ich, wie schon erwähnt, keinen anderen Weg hatte, habe ich mir aus Milchsäure deren Anhydrid dargestellt und dieses unter dem Mikroskope mit meinen fraglichen Krystallen verglichen. Ich habe sie so einander vollständig ähnlich gefunden.

Einen anderen Versuch habe ich in der Weise vorgenommen, dass ich gleich in die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung trockenes Ammoniak leitete. Die früher klare Lösung trübte sich hierbei unter Bildung von, selbst unter dem Mikroskope winzigen, schneckigen Kryställchen. Diese Kryställchen verschwanden jedoch später und unter Ausscheidung eines bräunlichen, ölartigen Körpers, wurde die Lösung wieder klar. — Dieses bräunliche Oel, von der ätherischen Lösung getrennt und mit Aether gewaschen, löst sich leicht

in Alkohol und Wasser. Die alkoholische Lösung unter der Luftpumpe, oder auch an der Luft verdunstet, hinterlässt am Uhrglase dendritisch verzweigte Krystalle. — Das Lactid (Milchsäureanhydrid), welches ich mir aus Milchsäure dargestellt hatte, wurde derselben Procedur unterzogen. Die ätherische Lösung desselben schied nach dem Einleiten von Ammoniak gleichfalls ein gelbliches Oel aus, dessen alkoholische Lösung ähnliche dendritische Krystalle hinterliess, wie der ätherische Auszug aus dem Destillationsprodukte der Weinsäure.

Der von den früher erwähnten Krystallen möglichst getrennte harzartige Körper enthält, wie schon erwähnt, den reducirenden Körper. Im Verlaufe der langwierigen Manipulation nimmt dessen Reduktionsfähigkeit gewöhnlich sehr stark ab, doch reducirt er noch immer das salpetersaure Silber in Gegenwart von wenig Ammoniak. Destillirt man die wässerige Lösung dieses Körpers mit wenig salpetersaurem Silber, so bekommt man ein saueres Destillat, in welchem man Ameisensäure nachweisen kann. —

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, diesen Körper gleich aus der wässrigen Lösung des ursprünglichen, von den theerigen Produkten getrennten Destillates darzustellen, nachdem vorausgehende Versuche gelehrt hatten, dass der Aether aus dieser Lösung keinen Aldehyd aufnimmt, welcher mit saurem schwefligsaurem Natron, oder trockenem Ammoniak die bekannten, charakteristischen Verbindungen geben würde. Die oben erwähnte Reaktion (Destillation mit Silbernitrat, bei welcher Ameisensäure auftritt), wie auch, dass unter den trockenen Destillationsprodukten der Weinsäure die Ameisensäure in relativ grosser Menge auftritt, schien die Annahme zu rechtfertigen, dass der fragliche Aldehyd, vielleicht der Hofmann'sche Methylaldehyd[1]) sein könnte.

Nach Hofmann's Vorgang habe ich also zur Darstellung des Sulfaldehyds ins Destillat Schwefelwasserstoff geleitet. Die Flüssigkeit trübte sich, und es schied sich in der That ein schwach nach Knoblauch riechender Körper aus. Nach längerem Stehen wurde die Flüssigkeit nach Hofmann's Vorschrift mit halb soviel concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit wurde dabei vollständig klar, doch schieden sich beim Erkalten keine Krystalle aus, vielleicht aus dem Grund, weil die gebildete geringe Menge Sulfaldehyds in Lösung blieb. Da der Methylsulfaldehyd sich am leichtesten in Aether löst, wurde die Flüssigkeit nach dem Neutralisiren der überschüssigen Salzsäure mit Aether geschüttelt, in der Hoffnung, denselben vielleicht auf diese Weise gewinnen zu können. Nach dem Verdunsten des Aethers

[1]) Zur Kenntniss des Methylaldehyds, Ann. Chem. Pharm. 145, 357. Diese Berichte II, 152.

blieben in der Glasschale dreierlei Krystalle zurück, und zwar Schwefelkrystalle, ferner die nach meiner Meinung als Milchsäureanhydrid zu betrachtenden Krystalle und endlich feine in Wasser schwer lösliche Nadeln, wie Hofmann die Methylsulfaldehydkrystalle beschreibt. Die geringe Menge der Krystalle, sowie deren schwierige Reindarstellung hat jedoch bisher eine genauere Untersuchung nicht zugelassen.

Verschiedene Versuche zu dem Zweck, den Aldehyd in grösserer Menge zu bekommen, haben negativen Erfolg gehabt. Ich habe es versucht, denselben sofort aus dem, beim raschen Erhitzen der Weinsäure entstehenden Syrup zu extrahiren, aber der reducirende Körper verschwand bei solchen Versuchen unter meinen Händen. Ich habe die trockene Destillation im Wasserstoffstrome, sowie in verdünnter Luft versucht, ohne jedoch ein bemerkbar günstigeres Resultat zu erzielen. Ich habe es auch versucht, jene Dämpfe zurückzuhalten, welche bei der trockenen Destillation entstehen, indem ich sie über befeuchtete Glaswolle, welche sich in langen Röhren befand, streichen liess, ohne jedoch die Ausbeute vermehren zu können. Es sind demnach drei Möglichkeiten: entweder der Aldehyd bildet sich wirklich nur in minimalen Mengen, oder er wird sehr bald oxydirt (zu Ameisensäure, wenn es wirklich deren Aldehyd ist), oder endlich er polymerisirt sich sehr rasch (zu Methylmetaldehyd). Vielleicht besteht der öfters erwähnte, harzartige, gelbe Körper zum Theil aus einer solchen Verbindung?

Die wichtigsten Körper unter den trockenen Destillationsprodukten der Weinsäure und ihr Mengenverhältniss ist, Wasser nicht einbezogen, folgendes:

250 g Weinsäure liefern:

Brenztraubensäure	9.24 g
Brenzweinsäure	2.11 »
Ameisensäure	0.4 »
Theerartige Körper	3.0 »
Harzartige Stroffe, Aldehyd, flüchtige Säure	2.0 »

Ein grösserer Theil der Weinsäure zerfällt also nach dem Schema:

$$C_4H_6O_6 = C_3H_4O_3 + H_2O + CO_2.$$

Ein kleinerer Theil:

$$2C_4H_6O_6 = C_5H_8O_4 + 2H_2O + 3CO_2.$$

Ein dritter noch kleinerer etwa so:

$$C_4H_6O_6 = CH_2O_2 + 2CH_2O + CO_2$$

und aus der starken Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd folgend:

$$C_4H_6O_6 = H_2O + CO_2 = CO = 2CH_2O.$$

Was die übrigen in minimaler Menge auftretenden Körper, wie Essigsäure, Milchsäure etc. betrifft, so dürfte es noch gewagter sein, für deren Bildung ein Schema zu construiren.

Zum Schlusse sei mir noch gestattet, zur besseren Orientirung das Wichtigste aus der Literatur dieses Gegenstandes hier anzuführen:

Pelouze[1]) schreibt, dass er bei der Destillation der Weinsäure eine so concentrirte Essigsäure erhielt, dass sie beinahe krystallisirte. Darauf bemerkt Berzelius[2]), dass jene Säure, die Pelouze für Essigsäure hielt, nichts anderes sein wird, als mit Essigsäure verunreinigte Brenztraubensäure (Acid. pyruvicum). Ausserdem hat Pelouze noch Pyroweinsäure, Brandöl, Wasser, Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure gefunden.

Berzelius[3]) fand bei seinen Versuchen Kohlensäure, Pyroweinsäure, die er mit Bleicarbonat abschied, Pyrotraubensäure und Essigsäure. Im Retortenrückstand waren drei Körper von saurem Charakter, und ein gelber, harzartiger zu erkennen.

Wislicenus und Stadnitzki[4]) fanden bei einer Weinsäure, welche in einer Fabrik unter besonderen Umständen dargestellt wurde, unter den trockenen Destillationsprodukten die Pyrotritar-(Uvin-)säure, $C_7H_8O_3$, deren Entstehung folgende Gleichung zeigt:

$$3C_4H_6O_6 = C_7H_8O_3 + 5CO_2 + 5H_2O.$$

Dieselbe Säure fand auch Völckel[5]) neben Brenztrauben-, Brenzweinsäure, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Aldehyd, Aceton und Ameisensäure. Aehnliche Resultate hatte Böttinger[6]).

Budapest, Universitätslaboratorium des Professors v. Than.

---

[1]) Berzelius, Jahresbericht, 1836, 254. Ann. d. chym. et d. phys. 56, 297.
[2]) Berzelius, Jahresbericht; l. c.
[3]) l. c.
[4]) Annal. d. chem. u. Pharm. 69, 306.
[5]) l. c.
[6]) Diese Berichte IX, 670.

78. Leo Liebermann: Ein Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes leichtflüssiger Metalle und Legirungen.

(Der Kgl. ungar. Academie d. Wissenschaften vorgelegt am 17. October 1881.)

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

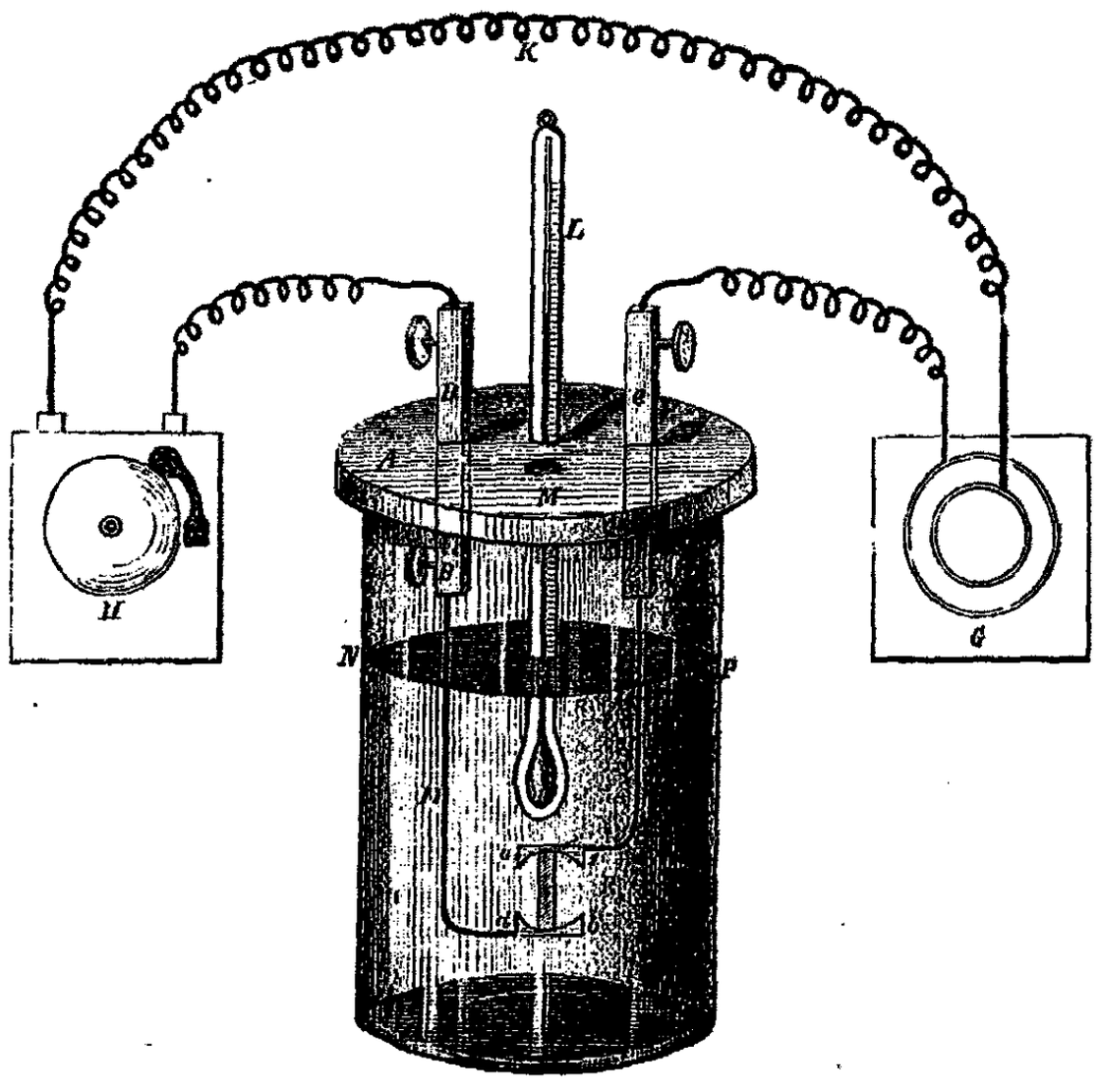
Wir besitzen bekanntlich bisher keine Methode, mit deren Hilfe wir den Schmelzpunkt leicht flüssiger Metalle und Legirungen genau bestimmen könnten. Es gelingt dies noch eher bei reinen Metallen, wenn wir nicht denjenigen Punkt, bei welchem das Metall zu erweichen beginnt, sondern den Erstarrungspunkt beobachten, wo dann das im flüssigen Metall befindliche Thermometer längere Zeit constant denselben Grad zeigt. — Bei Legirungen ist auch dies nicht anwendbar, weil sich beim Erkalten verschiedene chemische Verbindungen bilden und so das Thermometer nicht auf einem, sondern auf vielen Punkten kürzere oder längere Zeit stehen bleibt. Die Zeit ist oft so kurz, dass man nicht entscheiden kann, ob hier wirklich ein Stehenbleiben des Quecksilberfadens stattgefunden habe oder nicht.

Ich habe nun einen kleinen Apparat construirt, der sehr gute Dienste leistet, sowohl bei Metallen, als Legirungen. — In eine Korkplatte sind zwei aus Messing gefertigte Säulchen eingelassen. Jedes Säulchen ist an beiden Enden in der Richtung der Längenachse bei etwa auf $^1/_4$ der Länge des Säulchens eingebohrt und seitlich mit kleinen Schrauben versehen. In das untere Ende jedes Säulchens werden starke Platindrähte ($D\,F$) geschoben, welche so gebogen sind, wie die nachstehende Figur zeigt. — Die Platindrähte sind an ihren Enden a und b mit Plättchen aus reinstem Graphit (e, d) versehen, welche mit ihren ausgehöhlten Seiten einander zugekehrt sind. — Zwischen diese Graphitplättchen wird der kleine etwa ein Centimeter lange und 1 bis 2 mm dicke Stift, aus demjenigen Metall oder derjenigen Legirung gefertigt, deren Schmelzpunkt man bestimmen will, senkrecht gestellt, wie in der Zeichnung zu sehen. — Die oberen Enden der Säulchen werden mit Hilfe von Leitungsdrähten, einerseits mit dem kleinen Element G, andererseits mit der electrischen Glocke H verbunden, welch' letztere direkt durch K verbunden sind. — Durch die Korkplatte geht noch das Thermometer L. M ist eine Oeffnung für die Dämpfe oder Gase.

Die hier beschriebene Vorrichtung wird in das Becherglas N getaucht, welcher bis p mit Oel gefüllt ist, auf einem Dreifuss steht und von unten her erwärmt wird.

Solange das Stiftchen zwischen den Graphitplättchen ungeschmolzen ist, ist der Strom geschlossen und die Glocke läutet fortwährend. Im

Momente des Schmelzens jedoch wird die Verbindung zwischen den Platindrähten *D*, *F* unterbrochen, und das Läuten hört auf. In diesem Augenblicke wird am Thermometer abgelesen. —



Folgende Versuchsreihen (einer grösseren Serie entnommen) mögen die Brauchbarkeit meines Apparates beweisen:

Versuche mit Zinn[1])
(im Oelbade).

Versuch	I:	Schmelzpunkt	= 228° C.
»	II	»	= 228 »
»	III	»	= 227 »
»	IV	»	= 228 »
»	V	»	= 228 »
»	VI	»	= 227.5 »
»	VII	»	= 228 »

[1]) Das Zinn war nicht chemisch rein.

Den Erstarrungspunkt des nämlichen Zinns, fand ich nach der gebräuchlichen Methode, bei 228—230° C. Ich habe den Schmelzpunkt desselben Zinns mit meiner Vorrichtung auch im Luftbade und im Kohlensäurestrome bestimmt, doch sind hier die Resultate, wenn auch ganz brauchbar, doch nicht so übereinstimmend wie im Oelbade.

Schmelzpunkt des Zinns im Kohlensäurestrome:

Versuch I = 227° C.
» II = 227 »
» III = 229 »
» IV = 230.5 »

Schmelzpunkt des Zinns in Luft:

Versuch I = 227° C.
» II = 229 »
» III = 227 »
» IV = 230 »

Schmelzpunkt eines Zinnamalgams:

in Oel	in Kohlensäure
I = 98° C.	I = 96° C.
II = 98 »	II = 94 »

Budapest, Chemische Staats-Versuchsstation.
Laboratorium des königl. Thierarzneiinstitutes.

79. Leo Liebermann: Schweflige Säure im Wein.

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

Die in Heft II, p. 154 dieses Jahrgangs dieser Berichte erschienene Arbeit von B. Haas: »Die Bestimmung der schwefligen Säure im Weine«, veranlasst mich zu folgender Mittheilung:

Im August 1881 erhielt ich vom königl. Ungarischen Ministerium für Ackerbau, Industrie und Handel den Auftrag, über ein an die Ungarische Regierung gerichtetes Promemoria des Herrn Professor Dr. L. Rösler in Klosterneuburg, in Angelegenheit der Verwendung der schwefligen Säure in der Kellerwirthschaft, mein Gutachten abzugeben. Genanntes Promemoria wendet sich gegen eine Verordnung des königl. Ministeriums des Inneren, derzufolge jeder Wein, welcher nach V. Wartha's Methode untersucht, schweflige Säure enthält, vom Consum so lange auszuschliessen sei, bis die schweflige Säure durch Oxydation unschädlich geworden. Professor Rösler betonte vorzüg-

lich, dass die gesundheitschädliche Wirkung der schwefligen Säure vielfach übertrieben wird, und weist an einer stattlichen Reihe von Weinanalysen nach, dass selbst vorzügliche Weine, deren Zulässigkeit zum Consum nicht den geringsten Zweifel gestatten und welche, nach seiner eigenen Erfahrung, auch ohne alle nachtheilige Folgen genossen wurden, nach Wartha's Methode untersucht, nicht unbedeutende Mengen von schwefliger Säure erkennen liessen. Professor Rössler concludirt daher: da die Mengen schwefliger Säure, welche er nachgewiesen, nicht nachtheilig wirkten, da überdies die schweflige Säure in der Kellerwirthschaft unentbehrlich ist, so wäre die strenge Maassregel gegen die schweflige Säure nicht gerechtfertigt und könnte nur dazu dienen, unserem Weinhandel zu schaden.

Den durchaus correcten Ausführungen Professor Rösler's habe ich mich denn auch in meinem Gutachten vollkommen angeschlossen, jedoch auch des weiteren angeführt, dass Wartha's Methode zum Nachweis der schwefligen Säure im Weine, welche bekanntlich darin besteht, dass das Weindestillat mit Silbernitratlösung versetzt wird und man aus einem weissen Niederschlag der in Salpetersäure löslich ist, auf Vorhandensein von schwefliger Säure schliesst, unbrauchbar ist, weil in den Destillaten sehr vieler Weine, und nach meiner Erfahrung gerade der besseren Sorten, noch andere Körper sind, welche mit Silbernitrat einen, auf Zusatz von Salpetersäure verschwindenden weissen Niederschlag geben.

In meinem Gutachten erwähne ich sehr ausführlich meine Versuche, welche dies dargethan haben. Ich habe Destillate vieler solcher Weine, welche starke, in Salpetersäure lösliche, weisse Silberniederschläge gegeben, auf verschiedene Weise auf schweflige Säure geprüft und zwar durch Umwandlung in Schwefelwasserstoff mit Natriumamalgam, durch Oxydation zu Schwefelsäure mit concentrirter Salpetersäure und mit Jodsäure (siehe die nächste Abhandlung), welche die minimalsten Mengen anzeigt, aber war sehr häufig ausser Stand, auch nur Spuren schwefliger Säure nachzuweisen.

Ich habe mich in meinem Gutachten jedoch nicht auf das Negative beschränkt, sondern habe auch getrachtet, darüber Klarheit zu verschaffen, welche wohl diese, bisher unbekannten Bestandtheile der Weindestillate sein könnten, welche derartige weisse Silberniederschläge geben. Es ist mir gelungen, als einen dieser Bestandtheile die Ameisensäure nachzuweisen. Welche Körper dann noch zugegen sind, kann ich bis jetzt nicht sagen, doch gebe ich den Gedanken nicht auf, mich einmal mit deren Studium zu befassen. Jedenfalls kann das als Fingerzeig dienen, was ich auch in meinem Gutachten angeführt habe, dass nämlich viele fette Säuren, z. B. Ameisensäure, Buttersäure, Valeriansäure, namentlich in alkoholischen Flüssigkeiten (und das

Weindestillat ist doch ein solches) mit Silbernitrat weisse Niederschläge geben. Ja selbst die Essigsäure giebt weisse Trübung in stark alkoholischer Lösung.

Von den Resultaten dieser hier kurz, aber immerhin genügend deutlich skizzirten Untersuchungen habe ich Herrn Professor Rösler brieflich in Kenntniss gesetzt, sowie auch über den Tenor des ganzen von mir am 7. September 1881 an die königl. Regierung geleiteten Gutachtens. In seiner Antwort, datirt vom 5. November 1881, konnte mir Herr Professor Rösler, was die Unbrauchbarkeit der Wartha'schen Methode anbelangt, nicht beistimmen. Umsomehr freut es mich, dass nun sein erster Adjunct, Herr Dr. B. Haas, zu den nämlichen Resultaten gekommen ist, wie ich, wenn ich auch gestehen muss, dass es mir nicht unlieb gewesen wäre, wenn Herr Dr. Haas von meinen, seinem Vorstand Herrn Professor Rösler von mir mitgetheilten Versuchsergebnissen, Notiz genommen hätte.

Budapest, 16. Februar 1882. Chemische Staatsversuchsstation, Laboratorium des königl. Thierarzneiinstitutes.

---

80. Leo Liebermann: Ueber den Nachweis der schwefligen Säure im Wein und anderen Flüssigkeiten.

(Der Kgl. ung. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 17. Oktober 1881.)
(Eingegangen am 22. Februar; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im Folgenden beschriebenen Methoden basiren zwar auf bekannten chemischen Principien, doch sind sie in dieser Form meines Wissens bisher nicht angewendet worden. Ich kann sie nicht nur wegen ihrer Einfachheit, sondern auch wegen ihrer besonderen Empfindlichkeit empfehlen.

Erste Methode.

Es werden vom Weine 15—20 ccm abdestillirt. Zu dem mit gleich viel Wasser verdünnten Destillat werden einige Tropfen Jodsäurelösung[1]) gegeben und dann mit einigen Tropfen Chloroform geschüttelt. Wenn die Flüssigkeit schweflige Säure enthält, so färbt sich das Chloroform vom frei gewordenen Jod violet. War die Menge der schwefeligen Säure nur einigermaassen beträchtlich, so färbt sich die Flüssigkeit gleich bei Zusatz von Jodsäure gelblich braun.

[1]) Diese Reaktion hat Thau schon im Jahre 1860 zur titrimetrischen Bestimmung der schwefligen Säure benutzt. (Természettudomány, tárrulat közlönye, 1860, p. 67).

Das Destillat muss nur dann, wenn man alkoholische Flüssigkeiten (wie Wein) zu untersuchen hat, mit Wasser verdünnt werden, damit das zugesetzte Chloroform sich ausscheiden kann.

Meine Versuche haben gezeigt, dass von einer Lösung, welche in 500000 Theilen einen Theil schwefliger Säure enthält, 2 ccm genügen, um darin die schweflige Säure deutlich nachzuweisen.

Manchmal genügt es gleich den Wein mit Jodsäure zu versetzen und mit Chloroform zu schütteln. Wenn die Menge der schwefligen Säure nicht ausserordentlich gering ist, gelingt die Reaktion auch so.

Meine Versuche haben ferner gezeigt, dass flüchtige organische Stoffe, wie Säuren und Aldehyde[1]), unter solchen Umständen nicht im Stande sind die Jodsäure zu reduciren, auch beim Erwärmen nicht. — Da wir aber noch nicht alle Bestandtheile des Weines kennen, diese Bestandtheile aber bei verschiedenen Weinen verschieden sein können, und weil endlich auch noch andere Flüssigkeiten in Betracht kommen, so empfehle ich auch noch die folgende Methode, welche eben so empfindlich und zu quantitativen Bestimmungen auch zu gebrauchen ist.

Zweite Methode.

Der Wein wird vorsichtig in ein Kölbchen destillirt (bis zur Entfernung des Alkohols, wenn die Untersuchung eine quantitive sein soll)[2]). Zu dem mit Wasser verdünnten Destillat geben wir etwas Salzsäure und Chlorbaryum, um uns davon zu überzeugen, ob aus der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit nichts übergespritzt ist. Bleibt die Flüssigkeit klar, so versetzen wir sie mit etwas concentrirter Salpetersäure und erwärmen schwach im verkorkten Kölbchen. War die Menge der schwefligen Säure nur irgend beträchtlich, so trübt sich die Flüssigkeit augenblicklich; war sie sehr gering, so tritt die Trübung nach kürzerem oder längerem Stehen ein.

Zum Nachweiss der schwefligen Säure im Weine verwenden viele die bekannte Reaktion von Fordos und Gélis. Es ist bei Anwendung derselben räthlich statt Zink- und Salzsäure, wie das beim Hopfen empfohlen wird, Natriumamalgam und Salzsäure zu verwenden, weil das Zink häufig schwefelhaltig ist. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff kann wie gebräuchlich mit Blei- oder Silberpapier nachgewiesen werden, oder aber, wie bei der Wagner'schen Hopfen-

---

[1]) Den Aethylaldehyd hat zuerst Lahens im Weine nachgewiesen. (Journ. für praktische Chemie. LXV, 312.)

[2]) Es ist leicht zu erkennen, ob noch Alkohol übordestillirt, an den Ringen (Schlieren), welche am Halse der Retorte zu sehen sind und welche die Franzosen „larmes" nennen.

probe so, dass der Schwefelwasserstoff in eine alkalische Lösung von Nitroprussidnatrium geleitet wird. Die sich bildenden violetten Wölkchen lassen den Schwefelwasserstoff erkennen.

Bei allen obengenannten Proben ist es nothwendig sich daran zu erinnern, dass auch der Schwefelwasserstoff sämmtliche Reaktionen gibt; wir müssen uns daher von dessen Abwesenheit immer überzeugen. Das gilt auch für den Wein, da derselbe, wie bekannt, manchmal Schwefelwasserstoff enthält. Zum Nachweis des Schwefelwasserstoffs genügt es, das Destillat in alkalische Nitroprussidnatriumlösung zu giessen. Hat indessen die erste Probe mit Jodsäure ein negatives Resultat gegeben, so können wir sicher sein, dass keines von beiden (schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff) zugegen ist.

Budapest, Chemische Staatsversuchsstation, Laboratorium des Königl. Thierarzneiinstitutes.

---

81. Th. Thomsen: Das optische Drehungsvermögen der Aepfelsäure und ihrer Salze bei verschiedenen Temperaturen.

(Eingegangen am 22. Februar; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer ausführlichen Arbeit über die Aepfelsäure und ihre Salze (Annalen der Chemie Bd. 207, S. 257) zeigt Hr. G. H. Schneider den grossen Einfluss der Concentration auf das optische Drehungsvermögen der genannten Verbindungen und bestätigt die älteren Angaben von Pasteur und Arndtsen über die Rechtsdrehung der Aepfelsäure in concentrirter Lösung. Dieser experimentellen Arbeit ist eine Discussion des von mir vertheidigten Gesetzes der einfachen Beziehungen beigefügt. Es heisst nämlich S. 281:

»Die für die Aepfelsäure und ihre Salze ermittelten specifischen Rotationen bieten nun ein genaues Material dar, um das von Krecke aufgestellte und neuerdings von Th. Thomsen vertheidigte sogenannte Gesetz der multiplen Drehungen zu prüfen. Wenn zwischen dem optischen Rotationsvermögen einer aktiven Substanz und demjenigen ihrer Derivate bestimmte Zahlenbeziehungen obwalten, so ist das Hervortreten solcher wohl am sichersten bei so einfachen Umwandlungen, wie die Ersetzung von einem und zwei Atomen Wasserstoff durch Metalle zu erwarten«, und nachdem der Verfasser die Grenzwerthe für sämmtliche Verbindungen berechnet hat, gelangt er zu der Conclusion, dass »von dem sogenannten Gesetze der multiplen Drehungs-

verhältnisse bei der Aepfelsäure und ihren Salzen keine Rede sein kann.«

Wenn man für verschiedene Verbindungen das specifische Drehungsvermögen vergleichen will, muss dieses soweit möglich unter denselben Bedingungen bestimmt sein. Für Körper, deren Drehungsvermögen auf verschiedene Weise mit der Concentration variirt, sind deshalb nur die Grenzwerthe zu benutzen (also entweder das sogenannte wahre Drehungsvermügen (A), wo das Lösungsmittel $q = o$, oder das Drehungsvermögen bei unendlicher Verdünnung, wo der Procentgehalt an aktiver Substanz $p = o$). Einen solchen Weg habe ich, was die übrigen Bedingungen betrifft (Temperatur und Rotationsdispersion), noch nicht eingeschlagen, weil die meisten näher untersuchten Körper nur wenig von der Temperatur abhängig sind und wesentlich dieselbe Rotationsdispersion erweisen. Es ist aber klar, dass Körper, welche in diesen Beziehungen grössere Abweichungen zeigen, mit den übrigen nicht direkt vergleichbar sind und sich deshalb auch nicht zur Prüfung eines allgemeinen Gesetzes direkt anwenden lassen. Eine solche Ausnahme bildet eben die Aepfelsäure und ihre Salze; nach Pasteur soll die Linksdrehung der Aepfelsäure beim Erwärmen vergrössert werden, und dass dieser Einfluss sehr beträchtlich ist, werden meine unten angeführten Versuche zeigen. Dasselbe gilt aber auch von den äpfelsauren Salzen.

Dass die älteren Versuche des Herrn Schneider (über Aepfelsäure und äpfelsaures Natron) nicht ganz genau sind, geht schon aus einer graphischen Darstellung der Dichtebestimmungen hervor. Da so aber über Aepfelsäure zwölf Versuche vorliegen, habe ich aus diesen — doch mit Ausschluss des Versuchs No. 5, weil hier die Zahlen in der citirten Abhandlung andere sind als die früher in diesen Berichten XIII, 621 angeführten — nach der Methode der kleinsten Quadrate die Formel

$$p = 242.13\,(d - 1) - 115.59\,(d - 1)^2$$

berechnet, wo p den Procentgehalt und d das specifische Gewicht d_4^{20} der wässerigen Lösung bezeichnen. Nach dieser Formel ist in den untenstehenden Versuchen die Concentration der Aepfelsäurelösungen bestimmt worden.

Das Drehungsvermögen wurde bei 10^0, 20^0 und 30^0 C. und bei verschiedenen Concentrationen untersucht, und die Resultate sind aus den untenstehenden Tabellen ersichtlich.

Aepfelsäure ($H_2 . C_4H_4O_5$). $(\alpha)_D$

	$t = 10^0$ C.	$t = 20^0$ C.	$t = 30^0$ C.	$(\alpha)_D^{10^0} - (\alpha)_D^{30^0}$
p = 64.00	+ 4.10°	+ 2.72°	+ 1.99°	2.11°
53.75	+ 2.52	+ 1.73	+ 0.94	1.58
40.44	+ 1.31	+ 0.54	− 0.12	1.43
28.67	+ 0.33	− 0.35	− 0.83	1.16
21.65	− 0.44	− 0.90	− 1.43	0.99

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf das specifische Drehungsvermögen der Aepfelsäure ausübt. Die Erwärmung bewirkt ebenso wie die Verdünnung eine vergrösserte Linksdrehung oder eine verminderte Rechtsdrehung, und Lösungen mit 28—40 pCt. Aepfelsäure sind bei 10° C. rechtsdrehend, bei 30° C. linksdrehend. Ferner sieht man aus der letzten Verticalreihe, dass der Einfluss der Temperatur mit der Concentration steigt. Eine »wahre Rotationsconstante« (bei q = o) ist demnach auf diese Weise nicht zu finden, und die von Herrn Schneider berechneten Werthe von $(A)_D$ sind nur für die Temperatur 20° C. gültig, also ohne wesentliche Bedeutung. Mit steigender Verdünnung wird der Einfluss der Temperatur immer geringer, doch ist es bei dem schwachen Drehungsvermögen der Aepfelsäure sehr schwierig zu entscheiden, ob die Grenzwerthe bei unendlicher Verdünnung zusammenfallen oder nicht. Bestimmter wird diese Frage in den folgenden Versuchen über äpfelsaure Alkalien beantwortet.

Aepfelsaures Kali ($K_2 . C_4H_4O_5$). $(\alpha)_D$

	$t = 10^0$ C.	$t = 20^0$ C.	$t = 30^0$ C.	$(\alpha)_D^{10^0} - (\alpha)_D^{30^0}$
p = 33.86	− 4.48°	− 5.22°	− 5.85°	1.37°
23.25	− 5.18	− 5.90	− 6.57	1.39
16.29	− 5.62	− 6.35	− 7.09	1.47

Aepfelsaures Natron ($Na_2 . C_4H_4O_5$). $(\alpha)_D$

	$t = 10^0$ C.	$t = 20^0$ C.	$t = 30^0$ C.	$(\alpha)_D^{10^0} - (\alpha)_D^{30^0}$
p = 42.75	+ 0.38°	− 0.89°	− 2.04°	2.42°
28.60	− 3.41	− 4.52	− 5.58	2.17
19.51	− 5.30	− 6.36	− 7.41	2.11
14.46	− 5.98	− 7.07	− 7.96	1.98

Das Drehungsvermögen der äpfelsauren Alkalien ist somit ebenso wie dasjenige der Aepfelsäure von der Temperatur sehr abhängig, und zwar gehen die durch Erwärmung bewirkten Aenderungen des Drehungsvermögens hier wie dort von rechts nach links. Die in der letzten Verticalreihe aufgeführten Differenzen nehmen aber hier mit steigender Verdünnung entweder gar nicht oder nur sehr wenig ab und geben jedenfalls keine Andeutung eines Zusammenfallens der Werthe bei $p = o$ oder $q = o$. Eine ausschliesslich auf Beobachtungen bei 20° C. gestützte Prüfung des Gesetzes der einfachen Beziehungen wird also wahrscheinlich hier ganz erfolglos sein.

Dass übrigens eine recht befriedigende Uebereinstimmung zwischen den Resultaten meiner bei 20° C. angestellten Versuche und den aus den Schneider'schen Formeln berechneten Werthen stattfindet, zeigt die folgende Zusammenstellung:

	p	Gefunden	Berechnet	Differenz
Aepfelsäure	64.00	+ 2.72°	+ 2.67°	+ 0.05°
»	53.75	+ 1.73	+ 1.75	÷ 0.02
»	40.44	+ 0.54	+ 0.56	÷ 0.02
»	28.67	÷ 0.35	÷ 0.50	+ 0.15
»	21.65	÷ 0.90	÷ 1.13	+ 0.23
Aepfelsaures Kali . . .	33.86	÷ 5.22	÷ 5.06	÷ 0.16
»	23.25	÷ 5.90	÷ 5.90	0.00
»	16.29	÷ 6.35	÷ 6.38	+ 0.03
Aepfelsaures Natron . .	42.75	÷ 0.89	÷ 1.14	+ 0.25
»	28.60	÷ 4.52	÷ 4.35	÷ 0.17
»	19.51	÷ 6.36	÷ 6.24	÷ 0.12
»	14.46	÷ 7.07	÷ 7.23	÷ 0.16

Bekanntlich zeigt die Weinsäure, deren Drehungsvermögen ebenso wie dasjenige der Aepfelsäure von der Temperatur in hohem Grade beeinflusst wird, grosse Anomalien in der Rotationsdispersion. Die Aepfelsäure ist in dieser Beziehung nur wenig untersucht worden, doch existirt eine Angabe von Arndtsen[1]), welcher für eine concentrirte

[1]) Ann. Chim. Phys. (III.) Bd. 54, S. 417 (1858).

(rechtsdrehende) Aepfelsäurelösung die folgenden Drehungswinkel bei einer Röhrenlänge von 250 ccm fand:

C	D	E	F
+ 0.35°	0.71°	1.54°	1.62°

Die Dispersion geht also hier zwar in der gewöhnlichen Richtung, ist aber weit grösser als die für Rohrzucker und Quarz gefundene, woraus ebenso wie aus dem oben Entwickelten hervorgeht, dass die von Herrn Schneider zur Prüfung des Gesetzes der einfachen Beziehungen angewandten Grössen dazu ganz ungenügend sind. Die Aepfelsäure und ihre Salze bieten überhaupt bei der optischen Untersuchung so viele Schwierigkeiten dar, dass sie sich nicht ohne sehr weitläufige Untersuchungen zur Prüfung des genannten Gesetzes benutzen lassen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, 19. Februar 1882.

---

82. W. Spring und C. Winssinger: Einwirkung von Chlor auf Sulfonverbindungen und organische Oxysulfide.

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

Durch diese Arbeit suchten wir folgenden Punkt zu erörtern: *ist* es möglich, experimentell nachzuweisen, wie tief die Gegenwart eines bestimmten Atoms, oder einer bestimmten Atomgruppe *im* Molekül, dieses Molekül beeinflussen kann? Es schien uns, dass ein näheres Studium *über den gegenseitigen Einfluss* des Chlors und der Sulfongruppen bei den Fettkörpern uns zur Lösung jener Frage führen *könnte*.

Die ersten Resultate zu welchen wir gelangt sind, sind der Belgischen Akademie [1]) mitgetheilt worden; wir glauben uns damit begnügen zu dürfen, die beobachteten Thatsachen hier nur kurz zusammen zu fassen; das nähere, was Einzelheiten der Experimente und theoretische Beobachtungen anbelangt, findet man in unserer Originalarbeit.

1. Reine Aethylsulfonsäure, $C_2H_5 . SO_3H$, widersteht der Einwirkung des Chlors; es lässt sich kein Wasserstoffatom der Aethylgruppe durch Chlor substituiren. Die Sulfogruppe verbreitet also ihren Einfluss auf das ganze Molekül.

2. Trichlorjod, in solchen Quantitäten gebraucht, dass sämmtliche Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden können, reagirt bei siebenstündigem Erhitzen auf 150° nach folgender Gleichung:

$$C_2H_5 . SO_3H + 4JCl_3 = C_2Cl_6 + Cl . SO_3H + 5HCl + 2J_2.$$

---

[1]) Bulletins de l'Académie de Belgique; III. Série, t. II, Déc. 1881.

3. Gebraucht man Trichlorjod in solchen Proportionen, dass ein, resp. zwei, drei u. s. w. Wasserstoffatome der Aethylsulfonsäure ersetzt werden können, so erhält man stets eine Dichlorsulfonsäure.

4. Diese Dichlorsulfonsäure giebt nach der Behandlung mit Barythydrat einen in dünnen rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper, welcher der Formel $C_2H_4Cl.SO_4Ba$ entspricht. Es entsteht also das Barytsalz einer Monochlorisaethionsäure.

5. Mit Ammoniak während vier Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, geht die Dichlornethylsulfonsäure in ein prachtvoll krystallisirendes Monochlortaurin über. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt zwischen 191 und 201°. Die Analyse führte zur folgenden Formel:

$$C_2H_3Cl.NH_2.SO_3H.$$

6. Behandelt man die Dichloraethylsulfonsäure mit Silbercarbonat, so erhält man ein Silbersalz, dass sich bei dem Eindampfen seiner wässerigen Lösung zersetzt, indem es Chlorsilber und eine sauer reagirende Flüssigkeit bildet. Das krystallisirte Silbersalz ist ein Gemisch von chlorisaethionsaurem Silber $C_2H_3.OH.Cl.SO_3Ag$ und aethylsulfonsaurem Silber, eine Thatsache, welche analytisch bestätigt worden ist. Es reagirt also das $C_2H_3Cl_2SO_3Ag$ sehr leicht mit Wasser, indem es sich in $C_2H_3.Cl.OH.SO^3Ag$ umwandelt. Man sieht daraus, dass eine Sulfongruppe ein Atom Chlor in seiner Nähe duldet, dagegen sind zwei Atome Chlor mit einer Sulfongruppe in demselben Molekül unhaltbar. Sind im Gegentheil die Atome Chlor in der Mehrzahl, so muss die Sulfongruppe weichen (vergl. § 2).

7. Das Diaethylsulfon $C_2H_5.SO_2.C_2H_5$ widersteht ganz und gar der Einwirkung des Chlors. Die zwei Aethylgruppen verhalten sich demnach dem Chlor gegenüber wie die Aethylgruppe der Aethylsulfonsäure.

8. In zugeschmolzenem Rohr mit einer genügenden Menge JCl_3 während 7—8 Stunden zwischen 140—150° erhitzt, zersetzt sich das Diaethylsulfon glatt nach folgender Gleichung:

$$(C_2H_5)_2SO_2 + 8JCl_3 = 2C_2Cl_6 + Cl_2SO_2 + 4J_2 + 10HCl.$$

9. Unter denselben Bedingungen mit weniger Trichlorjod behandelt giebt das Diaethylsulfon:

Trichloräthan, $C_2H_3Cl_3$,
Tetrachloräthan, $C_2H_2Cl_4$,
Monochlordiaethylsulfon $C_2H_5.SO_2.C_2H_4Cl$,
Sulfurylchlorid, Cl_2SO_2,

auch bleibt unzersetztes Diaethylsulfon zurück.

Es wird, also durch die Einführung einer Sulfogruppe in ein Molekül Aethan C_2H_6, oder durch die Einführung einer SO-gruppe in zwei Molekül Aethan das Zusammenhalten von Kohlenstoff zu

Wasserstoff bedeutend verstärkt; das ganze Molekül gewinnt an Haltbarkeit. Führt man dagegen Chloratome in eine Sulfonverbindung ein, so werden die respektiven Atombindungen lockerer, man könnte fast sagen, dass in einem Kohlenwasserstoff das Chlor als Gegengift für eine Sulfongruppe wirkt.

10. In wie fern das Chlor bei der successiven Bildung der Sulfongruppen seinen Einfluss ausübt, versuchten wir dadurch zu erläutern, dass wir Chlor auf Aethyloxysulfid haben einwirken lassen. Das Chlor zersetzt mit grosser Leichtigkeit das in Wasser aufgelöste Oxysulfid, es entweicht Salzsäure und Chloräthyl, indem sich die Lösung in zwei Schichten theilt, wovon die untere aus Aethylsulfonchlorid $C_2H_5SO_2Cl$ besteht.

Das Chlor entzieht also auch dem Oxysulfid eine Aethylgruppe. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion in zwei Phasen.

1. $C_2H_5 . SO . C_2H_5 + Cl_2 = C_2H_5 . SOCl + C_2H_5Cl.$
2. $C_2H_5 . SO . Cl + H_2O + Cl_2 = C_2H_5 . SO_2Cl + 2HCl.$

11. Das Chlor wirkt auf trockenes Aethyloxysulfid so ein, dass sich Chloräthyl und das Chlorid einer mehr oder weniger chlorirten Aethylsulfinsäure bilden.

Wir beschäftigen uns damit, diese Untersuchungen auf organische Sulfide und höhere Sulfonverbindungen auszudehnen.

Lüttich. Universitäts-Laboratorium.

---

83. Peter Griess: Ueber die Einwirkung von Cyan auf Pikraminsäure.

(Eingegangen am 27. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits im Jahre 1860 habe ich in Gemeinschaft mit meinem Freunde Hrn. Aug. Bopp im Laboratorium des Royal College of Chemistry zu London, welches bekanntlich damals unter der Leitung des Hrn. Prof. Hofmann stand, einige Versuche über die Einwirkung von Cyan auf eine alkoholische Lösung von Pikraminsäure (Amidodinitrophenylsäure) angestellt. Wir erhielten dabei eine in dunkelgelben Nadeln krystallisirende Substanz, für welche wir die empirische Zusammensetzung $C_9H_{10}N_4O_6$ ermittelten, deren genauere Untersuchung wir jedoch damals, aus verschiedenen Gründen, nicht auszuführen im Stande waren. Ich habe neuerdings Gelegenheit gehabt, das Studium dieser Substanz wieder aufnehmen zu können und mich dabei alsbald überzeugt, dass ihre rationelle Constitution der Formel

$$NH.C_6H_2(NO_2)_2.OH$$
$$\vdots$$
$$CNH$$
$$\vdots$$
$$O.C_2H_5$$

entspricht, weshalb ich sie mit dem Namen Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol bezeichnen möchte. In dem Nachfolgenden erlaube ich mir eine kurze Beschreibung derselben zu geben.

Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol.

Die Darstellung dieser Verbindung ist sehr einfach und geschieht auf die Weise, dass man eine concentrirte alkoholische Lösung von Pikraminsäure mit Cyangas sätttigt und dann so lange sich selbst überlässt, bis darin, auch nach einer erneuerten Behandlung mit Cyangas, keine krystallinische Ausscheidung mehr stattfindet, welcher Zeitpunkt nach ungefähr achttägigem Stehen eingetreten ist. Man trennt nun das ausgeschiedene Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol von der Mutterlauge und kocht es dann noch einigemale mit Alkohol aus, wodurch man es vollständig rein erhält. Seine Bildung kann durch folgende Gleichung versinnlicht werden:

$$\underbrace{NH_2.C_6H_2(NO_2)_2OH}_{\text{Pikraminsäure}} + \underbrace{2CN}_{\text{Cyan}} + \underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{\begin{matrix}NH.C_6H_2(NO_2)_2.OH\\ \vdots\\ CNH\\ \vdots\\ O.C_2H_5\end{matrix}}_{\text{Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol}} + \underbrace{CNH}_{\text{Blausäure}}\ ^{1})$$

Dasselbe bildet dunkelgelbe, mikroskopisch kleine Nädelchen, die selbst von heissem Wasser und Alkohol nur spurenweise aufgenommen werden und gar nicht von Aether, Benzol und Chloroform. Von kalter Kalilauge dagegen wird es ziemlich leicht gelöst, aber daraus schon durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Kalten Mineralsäuren gegenüber verhält es sich wie eine schwache Base, indem es sich damit zu

---

[1]) Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei dieser Reaktion zunächst der Cyansäure-Aethyläther von Cloëz entsteht und dass sich dieser erst in zweiter Linie mit der Pikraminsäure zu Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol vereinigt:

$$CN\cdots O\cdots C_2H_5 + NH_2.C_6H_2(NO_2)_2OH = \begin{matrix}NH.C_6H_2(NO_2)_2.OH\\ \vdots\\ CNH\\ \vdots\\ O.C_2H_5\end{matrix}$$

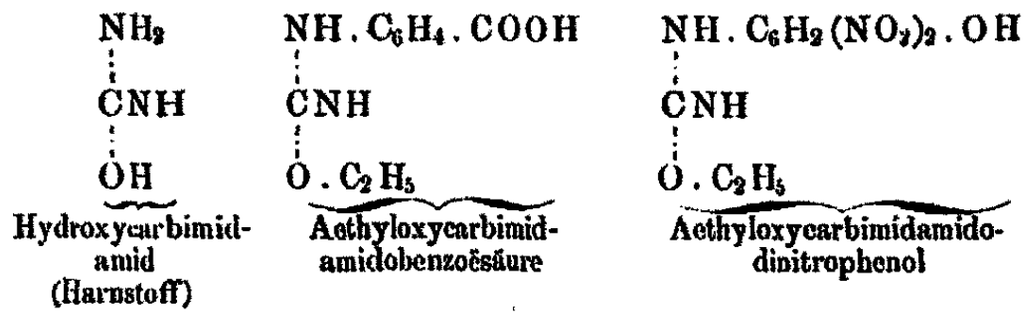
Ich bin damit beschäftigt, das Verhalten dieses Cyansäureäthers gegen Amidoverbindungen durch besondere Versuche zu prüfen.

salzartigen Verbindungen vereinigt, die jedoch schon durch Behandlung mit Wasser wieder in freie Säure und Base zerlegt werden. Durch kochende Kalilauge und Mineralsäuren erleidet es Zersetzung. Beim gelinden Erhitzen in einer Probirröhre verwandelt es sich unter Aufschäumen und Entwickelung eines Geruchs nach cyansaurem Aethyl, in eine rothbraune, amorphe Substanz, welche in höherer Temperatur vollständig verkohlt.

Salzsaures Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol, $C_9H_{10}N_4O_6$, HCl.

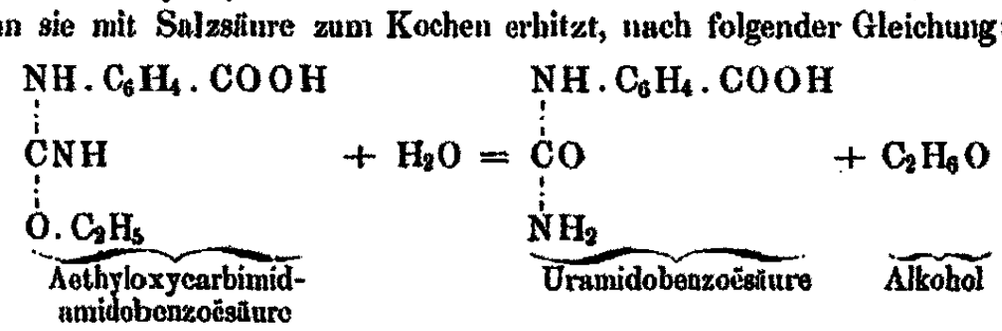
Uebergiesst man die freie Base mit viel überschüssiger kalter Salzsäure, so löst sie sich zu einer nahezu farblosen Flüssigkeit, aus welcher sich dieses Salz alsbald in schwach gelblich gefärbten, sehr kleinen, rhombischen Täfelchen oder Nadeln ausscheidet. Nach dem Abfiltriren der Mutterlauge wird es mit etwas verdünnter Salzsäure gewaschen und im Exsiccator über Aetzkalk getrocknet.

Der rationellen Formel gemäss, welche ich für das Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol aufgestellt habe, erscheint dasselbe als ein Analogon der schon so häufig von mir erwähnten Aethyloxycarbimidamidobenzoësäure, und es kann desshalb auch wie diese als Substitutionsprodukt des Harnstoffs betrachtet werden:

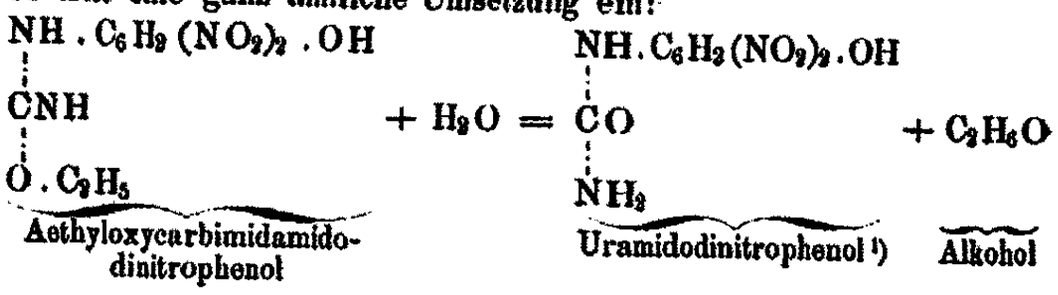


Dass wirklich die Constitution der in Rede stehenden Verbindung eine ähnliche ist, wie diejenige der Aethyloxycarbimidamidobenzoësäure, ergiebt sich nicht allein aus der gleichen Bildungsweise beider Körper, sondern namentlich auch daraus, dass sie unter denselben Bedingungen genau übereinstimmende Umsetzungen erleiden. Ich will hier nur auf zwei solcher Umsetzungen aufmerksam machen:

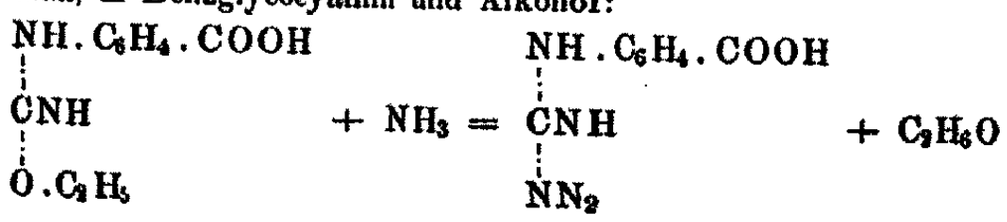
Die Aethyloxycarbimidamidobenzoësäure zerfällt bekanntlich, wenn man sie mit Salzsäure zum Kochen erhitzt, nach folgender Gleichung:



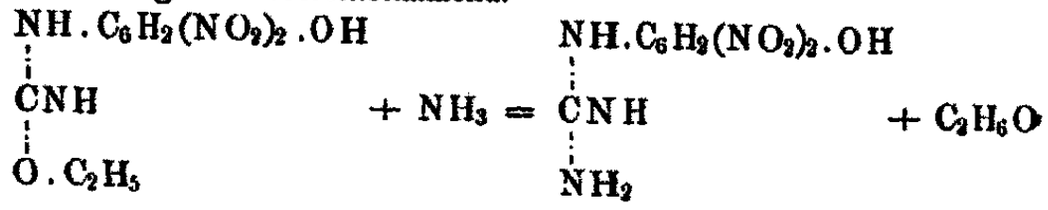
Kocht man das Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol mit Salzsäure, so tritt eine ganz ähnliche Umsetzung ein:



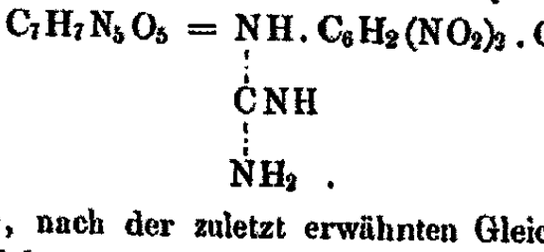
Wie ebenfalls bereits bekannt ist, verwandelt sich die Aethyloxycarbimidamidobenzoësäure, wenn deren ammoniakalische Lösung längere Zeit sich selbst überlassen wird, unter Aufnahme von Ammoniak, in Benzglycocyamin und Alkohol:



Die Reaktion, welche stattfindet, wenn das Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol der Einwirkung von Ammoniak ausgesetzt wird, ist hiermit genau übereinstimmend.



Amidocarbimidamidodinitrophenol,



Von dieser, nach der zuletzt erwähnten Gleichung entstehenden Verbindung, welche man auch mit dem kürzeren Namen Dinitrophenolguanidin bezeichnen kann, möchte ich in dem Nachstehenden einige nähere Angaben machen.

Seine Darstellung geschieht, indem man das Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol in viel überschüssiger, kalter, concentrirter, wässriger Ammoniakflüssigkeit löst und die Lösung darauf sich selbst überlässt, woraus es sich dann schon nach einigen Stunden abzuscheiden beginnt, obwohl zur Vollendung der Reaktion ein Zeitraum von mehreren Wochen erforderlich ist. Nach beendigter Umsetzung wird

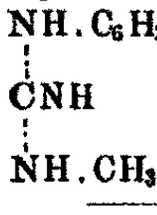
[1]) Journ. prakt. Chemie. Neue Folge V, 1.

die ammoniakalische Mutterlauge abfiltrirt, der auf dem Filter verbleibende Rückstand tüchtig mit Wasser gewaschen, darauf in verdünnter, heisser Salzsäure gelöst und die mit viel Wasser verdünnte, salzsaure Auflösung kochend heiss mit Ammoniak versetzt, durch welche das Dinitrophenolguanidin sofort in einem vollständig reinen Zustande wieder ausgefällt wird. Dasselbe bildet geschmacklose, scharlachrothe, mikroskopische Nädelchen, welche, ebenso wie im Wasser, auch in Alkohol, Aether und Chloroform so gut wie ganz unlöslich sind. In seinem chemischen Verhalten zeigt es noch dieselbe Doppelnatur von Phenol und Base, wie das zuvor beschriebene Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol. Wie dieses wird es nämlich von kalter Kalilauge gelöst, aber schon durch Kohlensäure daraus wieder abgeschieden, und mit Mineralsäuren verbindet es sich zu salzartigen Verbindungen. Es ist viel beständiger, als das Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol und erleidet selbst durch längeres Kochen mit sehr concentrirter Salzsäure keine Veränderung; durch kochende Kalilauge aber wird es, ebenso wie die letztere Verbindung, leicht zersetzt.

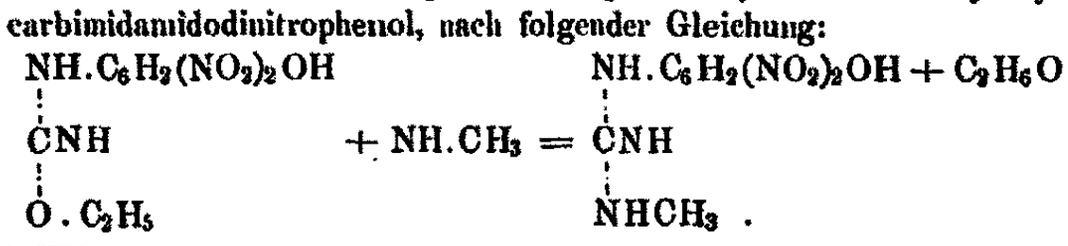
Salzsaures Amidocarbimidamidodinitrophenol, $C_7H_7N_5O_5$, HCl.

Es wird in wohl ausgebildeten, kleinen, honiggelben Prismen erhalten, wenn man die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure bis zur beginnenden Krystallbildung eindampft und dann erkalten lässt. Bei Behandlung mit salzsäurefreiem Wasser wird es sofort wieder in Salzsäure und freie Base gespalten.

Methylamidocarbimidamidodinitrophenol (Dinitrophenolmethylguanidin),



Diese Base entsteht auf ganz gleiche Weise wie die zuvor beschriebene, durch Einwirkung von wässrigem Methylamin auf Aethyloxycarbimidamidodinitrophenol, nach folgender Gleichung:



[1]) Diese Harnstofformel ist früher schon von einigen anderen Chemikern vorgeschlagen worden, und zwar, soviel mir bekannt, zuerst von Wanklyn und Gamgee. Chem. Soc. Journ. 1868, 31.

Eine eingehendere Beschreibung derselben unterlasse ich hier; ich will nur bemerken, dass sie in sehr kleinen, gelben Nädelchen krystallisirt, und dass sie mit dem nichtmethylirten Dinitrophenolguanidin in jeder Beziehung die allergrösste Uebereinstimmung zeigt.

Ich finde es zweckmässig, anhangsweise noch einige Bemerkungen über die Constitution des Harnstoffs anzuführen. Die fast von allen

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$$

Chemikern vertretene Ansicht, dass dieselbe durch

sei, habe ich schon lange nicht mehr theilen können, indem diese Formel nicht im Stande ist, von der eigenthümlichen Natur dieser Verbindung hinreichend Rechenschaft zu geben. Die einzige Formel, welche dieser Anforderung genügt, ist, wie ich mich überzeugt habe, diejenige, nach welcher der Harnstoff als Hydroxycarbimidamid,

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CNH \\ | \\ OH \end{matrix}$$

, erscheint, und welche ich in der vorstehenden Mittheilung in Anwendung gebracht habe. In einer bald an einem anderen Orte zu erscheinenden, ausführlichen Abhandlung werde ich dieses näher zu begründen versuchen. Ich werde dann auch zeigen, dass die zahlreichen, sogenannten substituirten Harnstoffe keine übereinstimmende Constitution haben können, sondern dass sie, gemäss ihrer chemischen Eigenschaften, in zwei verschiedene Gruppen zerfallen, nämlich in wahre Harnstoffe und Scheinharnstoffe, oder in Verbindungen, die auf

den Typus

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CNH \\ | \\ OH \end{matrix}$$

zu beziehen sind, und in solche, welche als Substitutionsprodukte des noch unbekannten Carbamids,

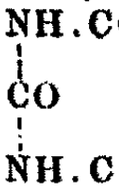
$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$$

, betrachtet werden müssen. Ein wahrer Harnstoff ist beispielsweise der Monobenzoylharnstoff von Zinin:

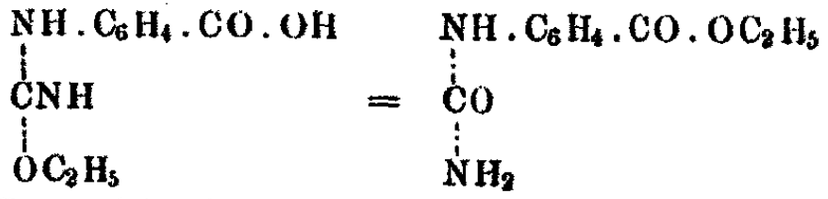
$$\begin{matrix} NH.CO.C_6H_5 \\ | \\ CNH \\ | \\ OH \end{matrix}$$

, während der sogenannte Dibenzoylharnstoff, welcher zuerst von E. Schmidt durch Einwir-

kung auf Chlorkohlenoxyd auf Benzamid erhalten wurde[1]), als Di-

benzoylcarbamid,  , aufzufassen ist. Wahre Harnstoffe

sind natürlich auch das oben beschriebene Aethylcarbimidamidodinitrophenol und die Aethyloxycarbimidamidobenzoësäure. Ich erinnere daran, dass die letztere, ebenso wie der eigentliche Harnstoff, die Fähigkeit besitzt, sich sowohl mit Säuren und Basen, als auch mit gewissen Salzen zu vereinigen. Erhitzt man dieselbe aber bis zum Schmelzen, so wird sie, in Folge einer molekularen Umlagerung, in den Aethyläther der Uramidobenzoësäure:



übergeführt, welcher in seinem chemischem Verhalten vollkommen indifferent ist und der, ebenso wie die obenerwähnte Verbindung von Schmidt, unzweifelhaft den Pseudoharnstoffen oder substituirten Carbamiden zuzurechnen ist.

---

84. Emil Fischer: Umwandlung des Xanthins in Theobromin und Coffein.[2])

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

Eingegangen am 27. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.

Das Xanthin hat die Zusammensetzung $C_5H_4N_4O_2$ und unterscheidet sich von dem Theobromin $C_7H_8N_4O_2$ durch den Mindergehalt von zwei Kohlenstoff- und vier Wasserstoffatomen. A. Strecker[3]) sprach deshalb schon vor längerer Zeit die Vermuthung aus, dass die zweite Base ein Dimethylderivat der ersteren sei. Er versuchte jedoch vergebens, seine Ansicht experimentell zu beweisen. Durch Erhitzen von Xanthinsilber mit Jodmethyl erhielt er vielmehr ein Methylxanthin, welches durchaus verschieden von Theobromin sein soll. Dieses negative Resultat scheint Strecker veranlasst zu haben, seine Anschauung

---

[1]) Journ. prakt. Chem. Neue Folge V, 58.

[2]) Der K. Bayr. Academie vorgelegt am 4. Februar 1882.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 118, 172.

über die Beziehungen der beiden Basen zu einander zu ändern, denn er schreibt unmittelbar nachher denselben zwei ganz verschiedene rationelle Formeln zu.

Im Anschluss an eine Untersuchung über die Natur des Coffeïns[1]) habe ich den Versuch von Strecker unter veränderten Bedingungen und mit besserem Erfolge wiederholt.

Da das amorphe Xanthinsilber für den Zweck wenig geeignet schien, so wurde statt seiner das Bleisalz benutzt. Man erhält dasselbe als weissen, krystallinischen Niederschlag, wenn man Xanthin in der zur Bildung des neutralen Salzes $C_5H_3N_4O_2Na$ nöthigen Menge Natronlauge löst und in der Siedehitze mit essigsaurem Blei fällt. Wird das bei 130° getrocknete Salz mit der $1^1/_4$fachen Gewichtsmenge Jodmethyl im geschlossenen Rohre 12 Stunden auf 100° erhitzt, so findet eine vollständige Umsetzung statt und der Röhreninhalt ist in eine fast trockene, durch Jodblei stark gelb gefärbte Masse verwandelt.

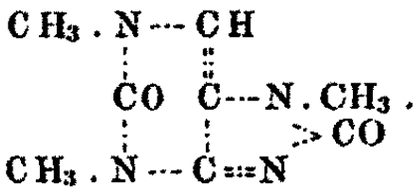
Dieselbe wurde mit Wasser ausgekocht, die Lösung zur Entfernung einer kleinen Menge Blei mit Schwefelwasserstoff behandelt und das farblose Filtrat nach dem Uebersättigen mit Ammoniak verdampft. Bei genügend starker Concentration schied sich schon in der Hitze ein schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver ab, welches alle Eigenschaften des Theobromins besitzt. Für die Analyse wurde das Produkt in heisser starker Salzsäure gelöst und nach der Entfärbung durch Thierkohle mit Wasser und Ammoniak gefällt.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_8N_4O_2$
C	46.7	46.66 pCt.
H	4.1	4.4 »
N	31.7	31.1 »

Um endlich jeden Zweifel über die Identität der Verbindung mit dem natürlichen Theobromin zu beseitigen, wurde dieselbe nach der Methode von Strecker noch in Coffeïn übergeführt.

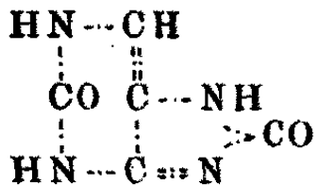
Durch diese Resultate ist der unanfechtbare Beweis geliefert, dass Theobromin und Coffeïn als Dimethyl- beziehungsweise Trimethylxanthin aufzufassen sind. Zugleich wird dadurch die Constitution des Xanthins selber aufgeklärt.

Wie ich vor Kurzem nachgewiesen habe, ist das Coffeïn nach folgendem Schema constituirt:

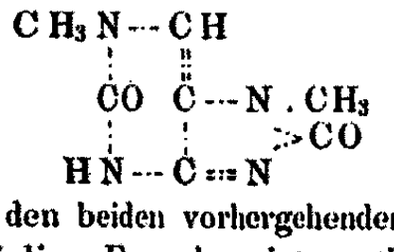


[1]) Diese Berichte XIV, 637, 1905; XV, 29.

Das Xanthin erhält mithin die Formel:



während das Theobromin mit der Formel:

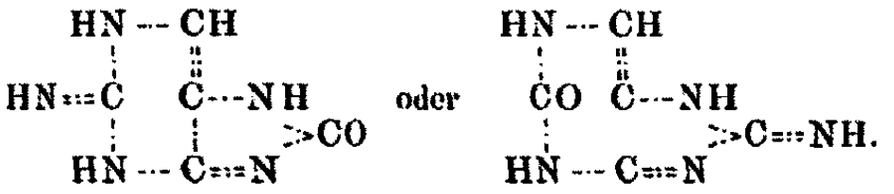


in der Mitte zwischen den beiden vorhergehenden steht.

Wie ein Blick auf diese Formeln zeigt, vertheilen sich die beiden zuerst in das Xanthin eintretenden Methylgruppen gleichmässig auf beide Harnstoffgruppen.

Dasselbe ist bei der Harnsäure der Fall; denn die Dimethylharnsäure zerfällt nach den Versuchen von Hill und Mabery[1]) bei der Spaltung durch Chlor in Methylharnstoff und Monomethylalloxan.

Mit dem Xanthin nahe verwandt sind bekanntlich Guanin und Sarkin. Das erstere enthält an Stelle eines Harnstoffrestes die Guanidingruppe. Seine Constitution lässt sich also durch eine der beiden folgenden Formeln veranschaulichen:



Die erste halte ich mit Rücksicht auf das Verhalten des Guanins gegen Chlor für die wahrscheinlichere. Während Xanthin, Theobromin und Coffeïn, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat Alloxan resp. dessen Methylderivate liefern, entsteht aus dem Guanin unter denselben Bedingungen dieser Körper nicht. Es zerfällt, wie Strecker[2]) ganz richtig beobachtet hat, direkt in Guanidin, Kohlensäure und Parabansäure.

Das Sarkin endlich unterscheidet sich von dem Xanthin durch den Mindergehalt von einem Sauerstoffatom und lässt sich durch Oxydation mit Salpetersäure in letzteres umwandeln.

Geht man von der obigen Formel des Xanthins aus, so werden die Beziehungen beider Körper zu einander am leichtesten verständlich, wenn man in dem Sarkin an Stelle eines Harnstoffrestes die Atom-

[1]) Beilstein, organische Chemie, 781.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 118, 151.

gruppe N=CH—N annimmt. Unter dieser Voraussetzung lassen sich jedoch drei verschiedene Formeln construiren. Welche von denselben die richtige ist, hoffe ich durch Methylirung und nachfolgende Spaltung der Base mit Chlor entscheiden zu können.

Der Nachweis, dass die bisher nur als Produkt des thierischen Stoffwechsels beobachteten drei Verbindungen Xanthin, Guanin und Sarkin den Pflanzenbasen Coffeïn und Theobromin analog constituirt sind, führt zu dem Schlusse, dass alle diese Körper aus ähnlichen Stoffen durch dieselben chemischen Processe im Organismus gebildet werden. Vielleicht sind dieselben direkte Spaltungsprodukte der Eiweissstoffe; ich halte es jedoch vorläufig für wahrscheinlicher, dass sie synthetisch aus Harnstoff oder seinen einfachen Derivaten und einem Oxydationsprodukt des Glycerins respektive der Fette durch Wasserabspaltung entstehen.

Durch die oben beschriebene Umwandlung des Xanthins in Coffeïn ist ferner die Möglichkeit gegeben, diese Base, welche als der wirksamste Bestandtheil zweier wichtiger Genussmittel ein besonderes Interesse hat, aus einem anderen Rohmaterial, dem Guano, zu gewinnen.

Bei der Ausführung dieser Versuche bin ich von Herrn Ludwig Knorr unterstützt worden, wofür ich demselben meinen besten Dank sage.

85. K. Birnbaum und H. Reinherz: Ueber die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze einiger Säuren aus der Reihe der aromatischen Körper.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 27. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die Arbeiten, welche einer von uns, zum Theil in Gemeinschaft mit Jul. Gaier[1]) über die Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der einbasischen und zweibasischen Säuren der Fettsäurereihe ausführte, untersuchten wir die Wirkung des Jods auf die trocknen Silbersalze einiger aromatischen Säuren.

1) Benzoësäure. Das zu den Versuchen benutzte Silberbenzoat enthielt 46.8 pCt. Silber (die Formel C_6H_5COOAg verlangt 47.1 pCt.). Jod und Silberbenzoat wirken, wenn sie trocken mit einander innig gemischt sind, erst bei etwa 150° C. auf einander ein. Die Reaktion ist stürmisch und verläuft unter Entwicklung einer kleinen Menge von

[1]) Ann. Chem. Pharm. 152, 111. — Diese Berichte XIII, 1270.

Kohlensäure. Bei dem ersten Versuche hatten wir auf ein Molekül Silbersalz ein Atom Jod angewandt, so dass das vorhandene Silber gerade ausgereicht haben würde, mit dem Jod zu Jodsilber sich zu vereinigen.

Dabei blieb aber etwa die Hälfte des angewandten Silbersalzes unzersetzt im Rückstande, das Jod musste hier substituirend gewirkt haben.

Es ist das ein sehr bemerkenswerther Unterschied bei der Reaktion zwischen Jod und den Silbersalzen der einbasischen Säuren der Fettsäurereihe einerseits, der aromatischen Reihe andererseits. Im ersteren Falle findet eine Substitution von Wasserstoff durch Jod, so weit Beobachtungen jetzt vorliegen, nicht statt. Das Eintreten von Jod für Wasserstoff unterscheidet natürlich die hier geschilderten Vorgänge vollständig von denen bei der Elektrolyse. Um alles in das Gemisch gebrachte Silberbenzoat durch Jod zu zersetzen, waren zwei Atome Jod auf ein Molekül Silbersalz nothwendig.

Da nun immer bei der Erwärmung eine kleine Menge Jod durch Sublimation der Reaktion entzogen wird, wandten wir einen geringen Ueberschuss von Jod an. Auch unter diesen veränderten Verhältnissen trat die oben erwähnte stürmische Reaktion ein, auch hier wurde die Entwicklung von Kohlensäure beobachtet. Zur Vollendung der Einwirkung erwärmten wir das Gemisch etwa eine Stunde lang auf 160 bis 180° C., bis keine Kohlensäure mehr entwich. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol erschöpft. Darin unlöslich blieb allein Jodsilber zurück. Der alkoholischen Lösung wurde durch Schütteln mit Quecksilber das freie Jod entzogen, dann wurde sie eingedampft.

Den Verdampfungsrückstand zogen wir mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat aus. Unter starkem Aufbrausen löste sich der grösste Theil des Rückstandes auf, eine sehr kleine Menge eines Oeles blieb zurück, welches allmählich krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisirt, lieferte diese Substanz rhombische, durchsichtige, fast farblose Krystalle. Dieselben besassen einen an Diphenyl erinnernden Geruch, wurden bei 128 — 130° C. flüssig und waren jodhaltig. Die Menge, die wir von dieser Verbindung erhielten, war zu gering, als dass wir dieselbe genauer hätten untersuchen können. Ueber ihre Natur werden voraussichtlich Versuche Aufschluss geben, die in dem chemischen Laboratorium des hiesigen Polytechnikums ausgeführt werden, um die jodsubstituirten Diphenyle genauer zu studiren.

Aus der Lösung der Natriumsalze wurden die Säuren durch Salzsäure niedergeschlagen und letztere durch Behandlung mit Baryumcarbonat und Wasser in die Baryumsalze übergeführt. Die Lösung der Baryumsalze wurde vorsichtig verdampft und die nach einander erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Die erste Krystallisation lieferte ein farbloses Baryumsalz, welches nach dem Trocknen bei 100° 21.8 pCt. Baryum enthielt [$(C_6H_4J.COO)_2Ba$ verlangt 21.7 pCt. Baryum]. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure war jodhaltig, schmolz bei 186°. Es ist daher keinem Zweifel unterworfen, dass hier Metajodbenzoësäure gebildet war [1]).

Die letzte Krystallisation lieferte ein farbloses Salz, welches nach dem Trocknen bei 110° C. 35.7 und 35.8 pCt. Baryum enthielt; Baryumbenzoat verlangt entsprechend der Formel $(C_6H_5COO)_2Ba$ 36.1 pCt. Baryum. Die isolirte Säure wurde bei 118—119° C. flüssig. Die jodfreie Säure erwies sich also als Benzoësäure.

Bei der Einwirkung von Jod auf Silberbenzoat verlaufen demnach verschiedene Reaktionen. Die Entstehung der Monojodbenzoësäure würde sich am einfachsten nach folgender Gleichung erklären lassen:

$$C_6H_5.COOAg + 2J = AgJ + C_6H_4J.COOH.$$

Die Entwicklung von Kohlensäure und die Bildung von freier Benzoësäure ist nach den obigen Mittheilungen nicht mit Bestimmtheit zu erklären, höchst wahrscheinlich aber ist es, dass dieselben Produkte folgender Reaktionen sind:

$$2\,C_6H_5.COOAg + 2J_2 = C_6H_5.C_6H_4J + 2\,CO_2 + HJ + 2\,AgJ$$

und

$$C_6H_5COOAg + HJ = C_6H_5COOH + AgJ.$$

Das nähere Studium der jodirten Diphenyle muss entscheiden, ob die Annahme dieser Reaktionen zulässig ist.

Die Einwirkung von Jod auf Silberbenzoat verläuft ganz analog der der Wechselwirkung zwischen Brom und diesem Silbersalz (Bunge [2])).

2) Salicylsäure. Das zu den Versuchen benutzte Silbersalicylat enthielt 44.04 pCt. Silber, die Theorie verlangt 44.08 pCt. Jod und Silbersalicylat lassen sich nicht ohne Einwirkung auf einander zusammenreiben. Schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt beim Reiben des Gemisches plötzlich eine sehr heftige Reaktion ein. Der Versuch wurde daher so ausgeführt, dass die beiden Substanzen zuerst für sich sorgfältig gepulvert und erst dann in die Retorte gefüllt wurden, in der die Reaktion verlaufen sollte. Durch anhaltendes Schütteln des Gefässes wurde das Gemenge möglichst innig gemacht. Nach der Erfahrung, die wir bei dem Silberbenzoat gemacht hatten, wandten wir bei dem Silbersalicylat ebenfalls gleiche Moleküle Silbersalz und Jod an.

Geringe Erwärmung genügte, um die stürmische Reaktion einzuleiten.

---

[1]) Cunze und Hübner, Ann. Chem. Pharm. 135, 108.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 123.

Bei derselben traten nur sehr geringe Mengen von Kohlensäure auf, andere gasförmige Produkte wurden auch hier nicht beobachtet. Der Reaktionsrückstand wurde behandelt, wie es oben bei der Benzoësäure beschrieben ist. In absolutem Alkohol unlöslich hinterblieb nur Jodsilber. Der Verdampfungsrückstand der alkoholischen Lösung löste sich unter Aufbrausen in Natriumcarbonat fast ganz auf, eine sehr kleine Menge eines jodhaltigen, harzartigen Körpers, den wir nicht näher untersuchen konnten, blieb zurück. Aus den Natriumsalzen wurden die Säuren wieder durch Salzsäure gefällt und dann durch Behandlung mit Baryumcarbonat und Wasser in die Baryumsalze übergeführt. Es gelang uns drei verschiedene Baryumsalze durch fraktionirte Krystallisation zu gewinnen. Dieselben gaben bei den Analysen, vor denen sie bei 100° C. getrocknet waren, folgende Resultate:

Das erste Baryumsalz, von welchem nur eine kleine Quantität erhalten wurde, enthielt 14.6 und 14.5 pCt. Baryum. Die aus dem Salze isolirte Säure enthielt 64.94 pCt. Jod, sie war nicht ohne Zersetzung schmelzbar, die Zersetzung begann bei etwa 215° C. Diese Eigenschaften beweisen, dass Dijodsalicylsäure gebildet war. Die Formel $C_6H_2J_2 . OH . COOH$ verlangt 65.1 pCt. Jod und das Baryumsalz, $(C_6H_2J_2OHCOO)_2Ba$, enthält 14.9 pCt. Baryum. Nach den Beobachtungen von Lautemann[1]) zersetzt sich Dijodsalicylsäure ohne zu schmelzen bei 212° C.

Das zweite Baryumsalz, welches in grösster Menge bei der Reaktion erhalten war, enthielt 19.89 und 19.95 pCt. Baryum. Die daraus abgeschiedene Säure enthielt 47.8 pCt. Jod, ihr Schmelzpunkt lag bei 194° C. Es war demnach auch Monojodsalicylsäure entstanden. Die Formel $C_6H_3J . OH . COOH$ verlangt 48.1 pCt. Jod, das Baryumsalz, $(C_6H_3J . OHCOO)_2Ba$, enthält 20.6 pCt. Baryum. Nach Lautemann schmilzt diese Säure bei 196° C.

Aus den letzten Mutterlaugen krystallisirte endlich drittens ein jodfreies Baryumsalz. Dasselbe trat nur in so kleinen Mengen auf, dass eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte. Es gelang aber, die Säure aus dem Salze abzuscheiden. Dieselbe schmolz bei 148° und zeigte die charakteristische Reaktion der Salicylsäure gegen Eisenchlorid. Die Säure bestand also aus nicht ganz reiner Salicylsäure.

Jod wirkt demnach auf Silbersalicylat nach folgenden Reaktionsgleichungen ein: Der Hauptprocess verläuft im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4OHCOOAg + 2J = AgJ + C_6H_3J . OHCOOH.$$

Daneben bilden sich kleine Mengen von Dijodsalicylsäure und Salicylsäure nach folgenden Processen:

$$C_6H_4OHCOOAg + 2J_2 = AgJ + C_6H_2J_2 . OH . COOH + HJ$$

und

$$C_6H_4OHCOOAg + HJ = AgJ + C_6H_4 . OH . COOH.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 120, 299.

Die Entstehung der nur in Spuren auftretenden Kohlensäure dürfte in Zusammenhang stehen mit der Bildung der kleinen Menge des oben erwähnten jodhaltigen harzartigen Körpers, dessen Natur nicht erkannt werden konnte.

3) Phtalsäure. Das verwendete Silbersalz enthielt 56.8 pCt. Silber, die Theorie verlangt 56.9 pCt. Bei dem Silberphtalat genügt zur Zersetzung die Menge Jod, welche ausreicht, um das Silber in Jodsilber zu verwandeln, eine Substitution von Wasserstoff durch Jod tritt hier nicht ein. Bei der Einwirkung von Jod auf das Silbersalz der Phtalsäure beginnt die Reaktion bei etwa 120° C. und verläuft sehr langsam. Ein gasförmiges Product wurde nicht beobachtet. Das Gemisch lieferte aber beim Erhitzen ein Sublimat von langen Nadeln, welche bei 127° flüssig wurden und sich als aus Phtalsäureanhydrid bestehend erwiesen. Aus dem Reaktionsrückstande, der bei dem Versuche auf nahezu 170° C. erwärmt war, konnte mit Alkohol noch eine kleine Menge dieses Anhydrids gelöst werden, andere organische Substanzen waren nicht gebildet. Der mit Alkohol erschöpfte Rückstand gab an Ammoniak Silberjodat ab, die grösste Menge des Rückstandes bestand aber aus in Ammoniak nicht löslichem Jodsilber.

Jod wirkt demnach auf das Silbersalz der Phtalsäure nach folgender Reaktionsgleichung ein:

$$3\,C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix} + 6J = 5\,AgJ + AgJO_3 + 3\,C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O.$$

Hier verläuft die Reaktion ganz ähnlich, wie bei den Silbersalzen der zweibasischen Säuren der Fettsäurereihe, nur ist das Endresultat durch die grosse Widerstandskraft des Phtalsäureanhydrids gegen Oxydation wesentlich beeinflusst.

Karlsruhe, im Februar 1882.

86. Br. Pawlewski: Ueber die kritischen Temperaturen flüssiger Körper.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine Notiz über die kritische Temperatur des Wassers von O. E. Strauss[1]) veranlasst mich die bis dahin erzielten Resultate einer von mir unternommenen ausgedehnteren Untersuchung über die kritische Temperatur flüssiger, namentlich organischer Körper schon jetzt zu veröffentlichen, obgleich diese Arbeit noch nicht abgeschlossen

[1]) Chem. Centralblatt. 1882, No. 1, pag. 2.

ist. Die Belege für die hier nur ganz kurz angeführten Ergebnisse sollen in einem nächsten, ausführlichen Berichte mitgetheilt werden.

Diese Resultate lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen.

I. Die kritischen Temperaturen (T) homologer Verbindungen unterscheiden sich von ihren Siedetemperaturen um eine constante Differenz und können durch den einfachen Ausdruck

$$T = t + \text{Constante},$$

in welchem t den Siedepunkt darstellt, bezeichnet werden.

II. Isomere Ester besitzen gleiche oder sehr ähnliche kritische Temperaturen. Bei anderen isomeren Verbindungen, z. B. bei den Alkoholen derselben Molekularformel, ist dies indessen, wie sich auch aus dem vorhergehenden Satze unmittelbar ergiebt, nicht der Fall.

III. Körper, in welchen sogenannte doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen vorkommen, besitzen erheblich höhere kritische Temperaturen, als isomere Substanzen, in denen derartige Bindungen fehlen, entsprechend dem Verhalten solcher Isomeren betreffs ihrer Siedepunkte.

IV. Die kritische Temperatur T_m einer Mischung zweier Flüssigkeiten kann ausgedrückt werden durch die Formel

$$T_m = \frac{nT + (100 - n)T'}{100} \qquad (1)$$

in welcher n und $(100 - n)$ das procentische Mischungsverhältniss der Bestandtheile, T und T' die kritischen Temperaturen derselben bedeuten.

V. Die Formel (1) gestattet es die kritischen Temperaturen von Körpern hohen Siedepunktes aus leichter flüchtigen Gemischen zu ermitteln. Denn ist die kritische Temperatur und die procentische Zusammensetzung der Mischung, sowie auch die kritische Temperatur des leicht flüchtigen Bestandtheils (T) bekannt, so ergiebt sich diejenige des hoch siedenden (T') durch den Ausdruck

$$T' = \frac{100\,T_m - nT}{100 - n} \qquad (2)$$

Wahrscheinlich wird die kritische Temperatur leicht flüchtiger, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiger, Substanzen auf demselben Wege, d. h. aus Lösungen derselben, bestimmt werden können; doch sind in dieser Beziehung noch keine Versuche angestellt worden.

VI. Es kann auch die procentische Zusammensetzung von Mischungen aus ihren kritischen Temperaturen, wenn zugleich diejenigen ihrer Bestandtheile bekannt sind, ermittelt werden. Denn es ergiebt sich die procentuale Gewichtsmenge n eines der Componenten aus der Formel (1) durch den Ausdruck

$$n = 100\left(\frac{T_m - T'}{T - T'}\right) \qquad (3)$$

Die Zusammensetzung eines Flüssigkeitsgemenges lässt sich auf diese Weise ebenso leicht und genau ermitteln, als mit Hilfe des Lichtbrechungsvermögens.

Mischungen aus mehreren Körpern v erhalten sich ganz gleichartig wie die aus zwei Bestandtheilen.

Bekanntlich hat man die kritische Temperatur des Wassers mit einiger Genauigkeit noch nicht bestimmen können, da das Wasser bei höheren Hitzegraden das Glas zerstört. Nach meinen Beobachtungen beginnt die Zersetzung in deutlich sichtbarer Weise bereits bei circa 240°. Leicht oder schwer schmelzbare Glassorten v erhalten sich in dieser Beziehung fast ganz gleich. Die Hoffnung, jene wichtige Constante mit Hilfe der Formel (1) aus niedriger siedenden Gemischen, z. B. mit Alkohol, ableiten zu können, hat sich bis dahin nicht realisirt, da auch solche Gemenge das Glas auflösen. Man kann aus diesem Grunde keine constante Zahl für die kritische Temperatur des Wassers erhalten, eine jede besondere Mischung giebt vielmehr einen anderen Werth. Die Angabe des Hrn. Strauss, dass diese Constante des Wassers sich aus Gemengen mit Alkohol ableiten lasse und zu 370°, mit einer Fehlergrenze von ± 5°, gefunden werde, kann ich daher nicht bestätigen.

Lemberg (Oesterreich), im Februar 1882.

Chem. techn. Laboratorium der K. K. technischen Hochschule.

---

87. K. Kraut: Zur Geschichte des Tropins.

(Eingegangen am 27. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mein »Angriff« auf Hrn. Ladenburg, zu deutch: meine Abwehr des von ihm erhobenen Anspruchs, ein ausschliessendes Privileg auf Untersuchung des Tropins erworben zu haben, hat mir in No. 2 dieser Berichte (S. 133 bis 136) eine Entgegnung eingetragen, aus der ich mit Befriedigung ersehe, dass Hr. Ladenburg seine früher erhobenen Ansprüche nunmehr nicht weiter aufrecht hält.

Damit wäre für mich die Angelegenheit erledigt, wenn Hr. Ladenburg sich nicht aufs Neue zu unrichtigen Angaben hätte hinreissen lassen, welche ich hierdurch berichtige.

1. Hr. Ladenburg behauptet, ich habe durch Wöhler erfahren, dass Lossen die Untersuchung des Atropins »in Angriff genommen habe«, und beruft sich dabei auf meine eigene Angabe, die er dann unrichtig wiedergiebt, um unrichtige Schlüsse über »die wahre Ge-

schichte« des Atropins daraus abzuleiten. Es steht Annalen 128, 281: »Die Veröffentlichung meiner Versuche erscheint dadurch geboten, dass, wie ich gestern durch Hrn. Obermedicinalrath Wöhler erfuhr, das Atropin auch von anderer Seite untersucht worden ist.« Es ist also von einer bereits ausgeführten Untersuchung des Atropins die Rede, natürlich von der Pfeifer's, die sich jetzt unmittelbar neben meiner vorläufigen Notiz in demselben Heft der Annalen abgedruckt findet und die am Tage zuvor durch Wöhler's Hände gegangen war. — Mit Lossen's späterer Arbeit hat meine Bemerkung absolut nichts zu thun; davon, dass Losssen über Atropin arbeiten wolle, habe ich niemals, davon, dass er über Atropin gearbeitet habe, nicht früher Kunde erhalten, als die übrigen Leser der Annalen, das heisst, ein volles Jahr später.

2. Hr. Ladenburg meint, weil ich Annalen 133, 91 vom Hydrjodäthyltropin gesprochen habe und seine Zusammensetzung durch eine entsprechende Formel ausgedrückt habe, sei mir entgangen, dass das Tropin eine tertiäre Base ist, und macht mich verantwortlich dafür, dass Wischnegradsky dasselbe anders formulirt hat. Hr. Ladenburg weiss, dass ich Tropin mit Jodäthyl behandelt, das Hydriodäthyltropin zerlegt und aus der mit Silberoxyd abgeschiedenen Base durch nochmalige Behandlung mit Jodäthyl jodwasserstoffsaures Aethyltropin regenerirt habe, aber er meint, ich habe diese Versuche ohne Nachdenken, gewissermaassen nach der Schablone angestellt. Er hat dabei übersehen, erstens, dass ich der Nomenklatur Gmelin's folgte, an dessen Handbuch der organischen Chemie ich damals arbeitete[1]), zweitens, dass ich in der unmittelbar anschliessenden Arbeit[2]) die Einwirkung des Jodäthyls auf Glycocoll besprochen und gezeigt habe, dass in diesem Falle das Aethyl nicht vom Stickstoff des Glycocolls, sondern durch Vermittelung des Sauerstoffs gebunden wird. Der Zusammenhang beider Arbeiten zeigt, dass, als ich wässeriges Aethyltropin verdampfte und constatirte, dass dabei kein Weingeist austritt, ich die Frage stellte, ob das Aethyl im Aethyltropin vom Stickstoff oder vom Sauerstoff gebunden sei. Wollte Hr. Ladenburg, auf neuere Erfahrungen gestützt, diesem Versuche seine Beweiskraft absprechen, so musste er sich deutlicher ausdrücken, bis auf Weiteres muss ich annehmen, dass er ihn überhaupt nicht beachtet hat.

Wenn Wischnegradsky dem Verhalten des Tropins gegen Jodäthyl keine Beachtung schenkte, woher weiss Hr. Ladenburg, dass Wischnegradsky sich »wesentlich auf meine Arbeiten stützte«, ja

---

[1]) Gmelin nennt beispielsweise das Triäthylphenylammonium Hofmann's, Bd. V, 746 seines Handbuchs, Trivinanilin, das Jodid Hydriodtrivinanilin.

[2]) Ann. Chem. 133, 99; vergl. auch Ann. Chem. Pharm. 177, 267; 182, 172.

dass Wischnegradsky sie überhaupt gelesen hat? In Wischnegradsky's Briefe finden sich nur Ladenburg's Arbeiten erwähnt. Und aus der Weise, wie Hr. Ladenburg mit meinen Arbeiten verfährt, wird Niemand eine Neigung sie zu lesen gewinnen können.

Hannover, 26. Februar 1882.

---

88. Ad. Claus: Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyldiphenylamin.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Meine neuliche Mittheilung über diesen Gegenstand (diese Berichte XIV, pag. 2365) hat Hrn. Wallach veranlasst, eine Reihe von Vorwürfen gegen mich zu richten, deren Besprechung ich bisher mit Absicht verschoben habe, um einen jeden Anklang an den gereizten Ton, welcher leider den Aufsatz des Hrn. Wallach (diese Berichte XIV, pag. 2611) beherrscht, meinerseits sicher zu vermeiden. — Den Bemerkungen des Hrn. Wallach liegt im Grossen und Ganzen offenbar die unrichtige Auffassung (vergl. l. c. pag. 2616) meiner Mittheilung zu Grunde, als ob es meine Absicht sei oder gewesen sei, »durch Wiederholung seiner (Wallach's) Versuche etwaige, ihm passirte, Irrthümer auszumerzen«, also seine Arbeiten zu verbessern; und dem gleichen Missverständniss ist denn auch die von Hrn. Wallach pag. 2614 aufgeworfene rhetorische Frage entsprungen »ob die Ideen, welche Hrn. Claus zu seinen Versuchen veranlassten, auch nur irgend etwas Neues böten«. — Ich könnte nun besonders in Betreff des letzteren Punktes erwidern, Hr. Wallach habe wohl übersehen, dass ich von der Idee gesprochen habe, welche mich vor mehreren Jahren (es ist im Jahre 1878 gewesen) zu den Versuchen mit Acetyldiphenylamin veranlasst hat, und dass es demnach ein Anachronismus ist, wenn er dem gegenüber auf seine Publication aus dem März 1880 (diese Berichte XIII, pag. 519) verweist — ich könnte ferner nachweisen, dass es eigentlich die Untersuchung Lippmann's über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetanilid (diese Berichte VII, pag. 541) gewesen ist, welche mir schon früher die erste Veranlassung zu den Versuchen mit Acetyldiphenylamin[1]) gegeben hat. Allein diese Ideenfrage scheint mir als solche doch zu untergeordnet zu sein, um ihr hier eine eingehendere Diskussion zu widmen, vielmehr ist nach meiner Ansicht das wesentliche die Thatsache, dass es uns durch Einführung von Benzoyldiphenylamin in die

[1]) Vide F. Michel, Inauguraldissertation, Freiburg i. B. 1880.

Versuche gelungen ist, eins der, aus den Säureamiden durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid primär entstehenden, Dichloride zu isoliren: Ob Hr. Wallach die gleiche Absicht bei seinen Versuchen mit Benzoyldiphenylamin gehabt hat, das muss ich dahingestellt sein lassen, da es aus dem von ihm (diese Berichte XIII, 519) Gesagten nicht hervorgeht; jedenfalls aber hat er dieselbe, wenn er sie gehabt hat, nicht erreicht. —

Ich glaube, es in meiner Notiz deutlich genug hervorgehoben zu haben, dass sich meine Untersuchungen allein auf die ersten Phasen der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide beschränken mit der Aufgabe, durch Isolirung eines der, nach theoretischer Ableitung primär entstehenden, Dichloride die Berechtigung dieser Anschauung ausser Zweifel zu stellen, und dass ich die Reaktion nur so weit zu verfolgen beabsichtigte, als noch nicht die Bildung der von Wallach zuerst beobachteten Basen eintritt, das ist (l. c. pag. 2367) von mir direkt ausgesprochen. Demnach kann ich es auch wohl lediglich der Beurtheilung der Fachgenossen überlassen, ob mit meinen Untersuchungen irgend einem Vorrecht, das Hr. Wallach billiger Weise beanspruchen kann, zu nahe getreten ist. Ja, das würde, wie mir scheinen will, *nicht einmal der Fall sein, wenn jetzt Jemand* seine Untersuchungen auch auf die basischen Produkte der Phosphorpentachloridreaktion ausdehnen würde: denn wohin sollte das führen, wenn solche allgemein anwendbare Reaktionen, die seit Jahren (Wallach's erste Veröffentlichung über diese Basenbildung rührt aus dem Jahre 1874, diese Berichte VII, Märzheft her!) als Gemeingut unserer Litteratur einverleibt sind, ausschliessliche Domänen des Einzelnen bleiben sollen?! —

Wie nützlich es unter Umständen ist, dass solche Reaktionen auch einmal von anderm Gesichtspunkt aus verfolgt werden, dafür dürften gerade die hier besprochenen, von mir veröffentlichten Untersuchungen einen schlagenden Beweis liefern; und wenn durch dieselben einige Verbindungen aufgefunden werden, von denen Hr. Wallach selbst sagen muss, dass sie »neu« oder »ihm fremd« seien, so liegt darin ebensowenig ein besonderes Verdienst meinerseits, wie andererseits eine Kränkung oder Beeinträchtigung des Hrn. Wallach oder seiner Verdienste: Wir haben eben meiner Ansicht nach einfach unter *verschiedenen Versuchsbedingungen und von verschiedenen* Standpunkten aus gearbeitet! Nur wenn Hr. Wallach dieses letztere in Abrede stellen zu müssen glaubt und bei seiner — mir unbegreiflichen — Meinung, ich hätte seine Versuche einfach nachmachen lassen, beharrt, — nur dann kann er sich einen Vorwurf darüber machen, dass er nicht zuerst diese, von mir beschriebenen, Verbindungen aufgefunden hat; — eine Berechtigung

aber zu seinen Auslassungen gegen mich vermag ich ihm in keinen Fall zuzugestehen! —

Auch die Klagen des Hrn. Wallach — die, wie er selbst sagt, ihn allein gezwungen haben, auf meine Arbeit etwas zu entgegnen — die Klagen darüber, »dass ich ihm Ansichten unterstelle, die von ihm nie getheilt worden seien«, sind mit wenigen Worten meinerseits zu erledigen; diese Klagen beziehen sich auf 3 Punkte:

1. nämlich auf meine Bemerkung über die Unbeständigkeit der Dichloride, von der ich sage, dass sie auch von Wallach von vorneherein nur darauf zurückgeführt sei, dass diese Dichloride ein Chloratom mit dem Amidwasserstoffatom (nicht gegen Amidwasserstoff, wie Wallach pag. 2614, Z. 24 v. o. sagt) unter Bildung der Imidchloride austreten lassen: Hr. Wallach meint dazu, es wäre ihm interessant zu wissen, wo er diese, allen seinen Publikationen zuwiderlaufende Anschauung ausgesprochen haben soll! Nun, wenn Hr. Wallach in Erinnerung behalten will, dass ich in meinem Aufsatz überhaupt nur von den ersten Phasen der Phosphorpentachloridreaktion, und zwar hier nur von der Bildung der Imidchloride und nicht von der Bildung der Basen spreche, so brauche ich mir nicht die Mühe zu geben, auf die früheren Publikationen des Hrn. Wallach zurückzugreifen, um seinem Wunsche Genüge zu thun — ich kann ihn vielmehr bitten, nur 2 Seiten in seinem neuesten Aufsatz selbst zurück zu blättern, um pag. 2612 das folgende Citat aus Hrn. Kamensky's Dissertation zu finden:

> »Durch die Arbeiten Wallach's wurde festgestellt, dass bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf (Mono-) substituirte Amide einbasischer Säuren in erster Linie der Sauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt und so ein Amidchlorid gebildet wird, dass letzteres unter Salzsäureaustritt in Imidchlorid übergeht, indem ein Chlor mit dem am Stickstoff stehenden Wasserstoffatom abgespalten wird u. s. w.«

2. auf meine Bemerkung, dass es bei der Reaktion von Phosphorpentachlorid auf Acetmethylanilid nicht unmöglich erscheinen müsse, dass (da die Reaktion bei höherer Temperatur ausgeführt sei), die Umlagerung des Methylphenylanilinrestes in einen Toluidinrest erfolgt sei: Hr. Wallach bemerkt dazu (S. 2615): »Jeder, der das liest, muss glauben, ich hätte irgendwo angegeben, dass von mir Acetmethylanilid mit Phosphorpentachlorid bei einer Temperatur behandelt sei, bei welcher man Methylanilin in Toluidin überführen könne. Davon findet sich aber nirgends ein Wort (leichtes Erwärmen genügt zur Einleitung der Reaktion)« — In Wahrheit heisst es in der Originalabhandlung Wallach's, diese Berichte XIII, S. 518: »Acetmethylanilid wirkt beim Erwärmen energisch

auf Chlorphosphor ein«! Nun wenn Hr. Wallach mit diesen Worten auszudrücken pflegt, dass bei einer Reaktion höhere Temperatur vermieden sei — dann habe ich allerdings in diesem Fall Hrn. Wallach »eine Ansicht unterstellt, die nie von ihm getheilt ist!« —

3. auf meine Auffassung der, von mir erhaltenen, Phosphonverbindung: — dass aus meinen hierauf bezüglichen Worten Jemand, der der Sache ferner steht, wie Hr. Wallach fürchtet, den Schluss ziehen könnte, er (Wallach) habe über die Constitution der von mir besprochenen Phosphorverbindung einmal irgendwo eine augenscheinlich ganz abgeschmackte Ansicht geäussert — das ist mir, offen gestanden, vollkommen unverständlich. Und eine Aufforderung an Hrn. Wallach, seine früher ausgesprochene Ansicht über die Natur der von ihm besprochenen Phosphorverbindungen zu ändern, wird aus meinen, von Hrn. Wallach citirten, Worten wohl kaum Jemand herauslesen können.

Soweit sich die Bemerkungen des Hrn. Wallach auf sachliche Erörterungen beziehen, dürften dieselben hierdurch beantwortet sein; die, den Schluss von Hrn. Wallach's Abhandlung bildenden, Bemerkungen persönlicher Natur lasse ich unerörtert.

Freiburg i./B., 10. Februar 1882.

---

89. Wiedemann: Ueber einige von den Herren J. W. Brühl und V. Zenger aufgestellte Beziehungen zwischen physikalischen Constanten chemischer Verbindungen.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Hr. J. W. Brühl hat eine Reihe von Beziehungen zwischen dem specifischen Brechungsvermögen von organischen Körpern und ihrer Zusammensetzung entwickelt und zwar besonders für die Fälle, wo eine Substitution oder ein Aufsteigen in einer homologen Reihe eintritt.

Diese Beziehungen ergeben sich ohne Weiteres als algebraische Folgerungen des Satzes, dass die Molekularrefraktion gleich der Summe der Atomrefraktionen der in den Körpern enthaltenen Atome ist, sowie aus den Werthen, die diesen zukommen.

Sind in einem Körper n-, m-, p-, q-Atome der Elemente A, B, C, D .... enthalten, welche die Atomrefraktionen a, b, c, d .... besitzen und ist das specifische Brechungsvermögen des Körpers φ, so ist bekanntlich:

$$(n\,A + m\,B + p\,C + \ldots)\,\varphi = n\,a + m\,b + p\,c + \ldots$$

Haben wir nun zwei Körper, die einen gleichen Atomcomplex X haben, zu dem aber in einem anderen ein Complex Y, in einem weiteren ein Complex 2 Y u. s. f. hinzukommt, und ist die Summe der Atomrefraktionen im Atomcomplex X gleich x, in Y gleich y und sind endlich die specifischen Refraktionen $\varphi, \varphi_1, \varphi_2 \ldots\ldots$, so wird:

$$X\varphi = x$$
$$(X + Y)\varphi_1 = x + y$$
$$(X + 2Y)\varphi_2 = x + 2y.$$

Daraus ergaben sich die Werthe:

$$\varphi_1 - \varphi = \frac{Xy - Yx}{X(X + Y)}$$
$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{Xy - Yx}{(X + Y)(X + 2Y)}$$

Da die Zähler in $\varphi_1 - \varphi$ und $\varphi_2 - \varphi_1$ gleich sind und der Nenner im zweiten Falle grösser ist als im ersten, so muss selbstverständlich beim Aufsteigen in einer homologen Reihe die Differenz zwischen dem specifischen Brechungsvermögen abnehmen. Dies ist aber einer der Sätze des Hrn. Brühl.

Um den Werth von $Xy - Yx$ für die Reihe der homologen Alkohole $C_nH_{2n+2}O$, für welche $Y = CH_2$ ist, zu berechnen, gehen wir von Methylalkohol aus. Für ihn ist:

$$X = CH_4O = 32,\ x = 4.86 + 4\ .\ 1.3 + 2.71 = 12.77,$$
$$Y = CH_2\ = 14,\ y = 4.86 + 2\ .\ 1.3 = 7.46,$$

und es wird daher:

$$Xy - Yx = 238.72 - 178.78 = 59.94.$$

Da dieser Werth positiv ist, so wächst φ mit zunehmendem Molekulargewicht.

Haben wir es hingegen mit einer Substitution zu thun, so lassen sich, wenn Y der in der Verbindung X substituirte, Z der substituirende Atomcomplex ist, folgende Gleichungen aufstellen:

$$(X - Y)\varphi = x - y, \qquad \varphi = \frac{x - y}{X - Y},$$

oder

$$(X + Z)\varphi_1 = x + z, \qquad \varphi_1 = \frac{x + z}{X + Z}.$$

Daraus folgt:

$$\varphi_1 - \varphi = \frac{X(y + z) - [Y(x + z) + Z(x - y)]}{(X + Z)(X - Y)}.$$

Auch hier muss mit steigendem X, also bei höheren Gliedern der homologen Reihen, die Differenz $\varphi_1 - \varphi$ immer kleiner werden.

Ob diese Differenz positiv oder negativ ist, hängt davon ab, ob das erste Glied des Zählers grösser ist als die Summe der beiden anderen Glieder. Die numerische Berechnung giebt mit den Resultaten von Brühl übereinstimmende Werthe.

Gehen wir zum Beispiel von Methylalkohol aus und denken wir uns H_2 durch O ersetzt, so ist:

$$X = CH_4O = 32,\ x = 12.77,$$
$$Y = H_2 = 2,\ y = 2 . 1.3 = 2.6,$$
$$Z = O = 16,\ z = 2.71,$$

also wird der Zähler:

$$32 . 5.31 - [2 . 15.48 + 16 . 10.17] = -23.76$$

d. h. negativ.

Infolge dessen nimmt das specifische Brechungsvermögen bei der Substitution von H_2 durch O ab, was mit der Erfahrung übereinstimmt.

Alle anderen Resultate lassen sich in analoger Weise entwickeln.

Ueber die thermischen Beziehungen, welche Hr. Brühl aufgestellt, hat sich bereits Hr. Thomsen geäussert.

Von Hrn. Zenger ist der Satz aufgestellt worden, dass die Produkte aus der specifischen Wärme mit der Dichte für bestimmte Gruppen der Elemente und isomorphe Verbindungen gleich sind und dass in letzterem Falle ein Zusammenhang zwischen der Grösse der Winkel der Krystalle und der Grösse des obigen Produktes statthat.

Dieser Satz ist eine unmittelbare algebraische Consequenz des Dulong-Petit-Neumann'schen Gesetzes und des Satzes, dass bei gewissen Elementen und bei isomorphen Krystallen die Molekularvolumina gleich sind, resp. mit den Krystallwinkeln sich in bestimmter Weise ändern.

Ist nämlich m das Molekulargewicht, d die Dichte, c die specifische Wärme und sind C_1 und C_2 zwei Constanten, so ist für die obigen Gruppen:

$$\frac{m}{d} = C_1,\ m\,c = C_2,$$

also durch Division:

$$c\,d = \frac{C_2}{C_1} = \text{Const.}$$

Dies ist das erste Gesetz von Zenger.

Sobald aber

$$\frac{m}{d} = C$$

bei constantem $m\,c = C_2$ von einem Körper zum anderen bestimmten Aenderungen unterliegt, so muss dies auch für c d der Fall sein. Kopp hat nachgewiesen, dass für Körper derselben isomorphen Gruppe solche Veränderungen von m c mit den kleinen Aenderungen der Krystallwinkel austreten, woraus der zweite Theil des Zenger'schen Satzes ohne weiteres folgt.

Man bringt neuerdings vielfach die verschiedenen physikalischen Eigenschaften, welche den Gliedern derselben homologen Reihe oder in bestimmter Weise substituirten Körpern zukommen, mit einander in Verbindung.

Diese Beziehungen sind aber dann zunächst rein äusserliche, wenn sich die Eigenschaften der Moleküle angenähert als Summe derer der Atome darstellen, wie beim Molekularvolumen, bei der Molekularrefraktion, der Verbrennungswärme gewisser Gruppen von Verbindungen.

In allen diesen Fällen lassen sich die auf das Molekül oder die Gewichtseinheit bezogenen physikalischen Grössen auf algebraischem Wege in rein formaler Weise parallelisiren, wie dies von Brühl für die Verbrennungswärme und die specifische Refraktion geschehen ist.

Wirkliche Beziehungen treten erst dann ein, wenn die Constanten, welche die Eigenschaften der Atome bestimmen, sich in Zusammenhang bringen lassen. Dazu ist freilich nöthig, Grössen von physikalischer Bedeutung zu vergleichen. So sollte man bei Untersuchungen über die Brechungsverhältnisse an Stelle der aus rein empirischen Gründen discutirten Grösse $\frac{A-1}{d}$ stets $\frac{A^2-1}{A^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ untersuchen, wo A der Brechungsindex für unendlich lange Wellen ist. Der letztere Ausdruck muss nach Entwicklungen, welche sowohl der elektromagnetischen Lichttheorie als auch der gewöhnlichen Aethertheorie entnommen sind, für denselben Körper in flüssigem und dampfförmigem Zustande eine Constante sein, und er ist es auch in weit höherem Grade als $\frac{A-1}{d}$.

Leipzig, 24. Februar 1882.

---

90. S. M. Lossanitsch: Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *p*-Nitranilin.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

m-Nitranilin (Schmp. 111°) und Schwefelkohlenstoff, in alkalischer Lösung, verwandeln sich beim Kochen in *m*-Dinitrodiphenylthioharnstoff. Ein kleiner Zusatz von Kalilauge befördert diese Reaktion. Aehnliche Versuche habe ich mit *p*-Nitranilin (Schmp. 147°) ausgeführt. *p*-Nitranilin und Schwefelkohlenstoff wirken nicht aufeinander ein, wenn man sie in alkoholischer Lösung kocht; setzt man aber zu dieser Lösung etwas Kalilauge, so treten sie langsam in Reaktion, jedoch entsteht bei

dieser Reaktion kein Thioharnstoff, sondern ein entsprechendes Thiouretan, und zwar *p*-Nitrophenylxantogenamid

$$SO\begin{<}{NH\,.\,C_6H_4NO_2}{O\,C_2H_5}$$

Kocht man eine weingeistige stark alkalisch gemachte Lösung von *p*-Nitranilin mit Schwefelkohlenstoff in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben eine Woche lang, so bleibt ein ziemlich grosser Theil des angewandten *p*-Nitranilins unverändert. Man destillirt den Schwefelkohlenstoff ab, säuert den Rückstand mit Salzsäure an, verdünnt mit etwas Wasser. Allmählich scheidet sich das Urethan in kleinen, gelben Nadeln aus, die bei 175 — 176° schmelzen und leicht in Alkohol, nicht in Wasser sich lösen. Durch die Analyse wurde die Formel constatirt:

	Theorie	Versuch
C	47.79	47.57 pCt.
H	4.42	4.71 »
N	12.39	12.69 »

Die Bildung von Thiouretanen (neben Thioharnstoffen) findet immer statt, wenn man aromatische Amine mit Schwefelkohlenstoff *in stark* alkalischer, weingeistiger Lösung längere Zeit kocht. Auf diese Weise habe ich aus Anilin *p*-Chloranilin und *p*-Toluidin die entsprechenden Thiouretane erhalten.

Belgrad, Chem. Laboratorium der fürstl. serb. Hochschule.

---

91. S. M. Losanitsch: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromanilin (gewöhnliches).[1])

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Soweit mir die chemische Litteratur zugänglich war, konnte ich nirgends finden, dass sich Jemand mit der Einwirkung von Salpetersäure auf gewöhnliches Tribromanilin eingehend beschäftigt hat. Meine Beobachtungen über diesen Process erlaube ich mir hier mitzutheilen.

Nach der üblichen Methode gewinnt man gewöhnliches Tribromanilin durch Uebergiessen von Anilin mit Bromwasser, wobei man ein mehr oder weniger roth gefärbtes Produkt erhält. Ich habe ein vollkommen farbloses Tribromanilin bekommen, indem ich in Wasser suspendirtes Anilin mit einer Lösung von Brom in wässerigem Alkohol (gleiche Volumina) übergoss. Aus Alkohol umkrystallisirtes Tribromanilin war schneeweiss, schmolz bei 119°. Die Ausbeute an Tribromanilin ist sehr gut.

---

[1]) Mitgetheilt in der Sitzung der serb. gelehrten Gesellschaft.

I. Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Tribromanilin. Heisse concentrirte Salpetersäure wirkt energisch auf das Tribromanilin unter Entwickelung von rothen Dämpfen. Der Process ist ziemlich complicirt, das Tribromanilin wird theilweise unter Bildung von Verbindungen der Fettreihe tiefer angegriffen. Aus dem Reaktionsgemisch war ich im Stande folgende Verbindungen abzuscheiden:

Dibromdinitromethan.
Tetrabrombenzol.
Bromanil.
Pikrinsäure.
Oxalsäure.
Eine dunkelrothe Masse.

In einer Flasche, welche mit einem Kühler in Verbindung war, wurde das Tribromanilin so lange mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, bis die Reaktion eintrat, durch welche die Flüssigkeit unter Entwickelung von rothen Dämpfen in Kochen gerieth, und neben Salpetersäure eine ölige Flüssigkeit überdestillirte; dieses Oel ist Dibromdinitromethan, $CBr_2(NO_2)_2$. Nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, wurde die Flasche so lange zum Sieden erhitzt, bis sich rothe Dämpfe zeigten. Dadurch wurden die letzten Antheile der öligen Flüssigkeit übergetrieben. — Wenn die Entwickelung von rothen Dämpfen beinahe vorüber war, wurde die Destillation im Wasserdampfstrom fortgesetzt; von jetzt an condensirte sich im Kühler Tetrabrombenzol, $C_6H_2Br_4$, als eine weisse, krystallinische Masse. Das Oel enthält auch etwas Tetrabrombenzol. — Nachdem das Tetrabrombenzol überdestillirt war, blieb in der Flasche eine gelbe Flüssigkeit und eine dunkelrothe, krystallinische Masse. Diese rothe Masse wurde mit Alkohol ausgekocht, welcher einen Theil davon (der nicht weiter untersucht wurde) mit dunkelrother Farbe löste; ungelöst blieb Bromanil, $C_6Br_4O_2$, in goldgelben, glänzenden Blättchen. Die gelbe Flüssigkeit aus der Flasche wurde auf dem Wasserbade concentrirt; aus dieser Lösung krystallisirte zuerst Oxalsäure und dann Pikrinsäure.

Aus 100 g Tribromanilin erhielt ich:

30 g Dibromdinitromethan.
5 » Tetrabrombenzol.
10 » Bromanil.
24 » Rothe Masse.

Der übrige Theil des Tribromanilins geht in Pikrinsäure, Oxalsäure und Kohlensäure über.

Dibromdinitromethan, $CBr_2(NO_2)_2$. Diese Verbindung, wie sie ursprünglich gewonnen wird, ist nicht rein; sie enthält etwas aufgelöstes Tetrabrombenzol, da sich dieses auch bei der ersten Destillation etwas verflüchtigt. Durch Fraktioniren kann man das Produkt nicht

reinigen, da es sich beim Erhitzen zersetzt. Vollständig reine Verbindung kann man aus seinem Kaliumderivat bekommen; dasselbe wird in wässeriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das ausgeschiedene Oel im Wasserdampfstrom überdestillirt. Die Analyse bestätigt die angegebene Formel:

		Theorie	Versuch
C	12	4.55	4.56 pCt.
Br_2	160	60.61	60.36 »
N_2	28	10.61	10.50 »
O_4	64	24.23	— »
$CBr_2(NO_2)_2$	264	100.00	

Dibromdinitromethan ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, von schwach grünlichgelber Färbung und erstickendem Geruch, deren Dampf die Augen angreift. An der Luft lässt sie sich nicht entzünden. Einige Grade über Null erstarrt sie zu einer weissen, krystallinischen Masse. Ueber 50° fängt sie an sich zu zersetzen, wobei freies Brom destillirt. Im Wasserdampfstrom verflüchtigt sie sich ohne Zersetzung. Sie ist unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mischbar mit Weingeist. Mit basischen Hydraten vereinigt sie sich unter Austausch von einem Bromatom gegen Metall zu salzartigen Verbindungen $CMBr(NO_2)_2$. Diese Salze sind gelb und explodiren leicht.

Kaliumsalz, $CKBr(NO_2)_2$. Eine alkoholische Lösung von Dibromdinitromethan wird gelb beim Zusatz von wässeriger Kalilauge; aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen das Kaliumsalz in hellgelben, glänzenden, grossen Krystallen aus. In warmem Wasser löst es sich leicht, in Alkohol ist es wenig löslich. Eine wässerige Lösung zersetzt sich etwas bei längerem Kochen unter Entwickelung von Dibromdinitromethangeruch. Die Säuren zersetzen das Salz unter Ausscheidung von Dibromdinitromethan. Das Salz zersetzt sich unter Explosion durch Schlag und beim Erhitzen. Die Analyse dieses Salzes stimmt mit der angegebenen Formel überein:

		Theorie	Versuch
C	12	5.38	5.18 pCt.
Br	80	35.87	35.62 »
N_2	28	12.56	12.70 »
K	39	17.49	17.61 »
O_4	64	28.70	—
$CKBr(NO_2)_2$	223	100.00	

Das Natrium- und das Ammoniumsalz sind dem Kaliumsalz ähnlich, nur sind sie auch in Alkohol leicht löslich. — Tetramethylammoniumsalz krystallisirt in gelben Nadeln, welche federartig gruppirt sind.

Tetrabrombenzol, $C_6H_2Br_4$. Aus Alkohol krystallisirt es in feinen Nadeln; schmilzt bei 95—96°. (Brom gefunden 80.70 pCt., berechnet

81.22 pCt.) Dieses Tetrabrombenzol ist identisch mit dem von Meyer und Körner[1]) beschriebenen, welches bei 98.5° schmilzt.

Bromanil, $C_6Br_4O_2$. Aus Eisessig krystallisirt es in schwefelgelben, glänzenden, rhombischen Blättern und aus Benzol in dicken Tafeln; sublimirt in grösserer Menge über 250°; in Kalilauge löst es sich unter Bildung von bromanilsaurem Salz. (Brom gefunden 75.30, 75.45 pCt.; berechnet 75.47 pCt.) Nach dieser Methode kann man leicht ein ganz reines Produkt bekommen.

Pikrinsäure und Oxalsäure wurden durch ihre Eigenschaften nachgewiesen; die erste bildet sich verhältnissmässig in geringer, die zweite in reichlicher Menge.

II. Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromanilin in Eisessiglösung. Beim längeren Kochen von Tribromanilin mit Salpetersäure in Eisessiglösung entstehen dieselben Produkte, die oben erwähnt sind. Wenn man aber dieses Gemisch nur solange erhitzt, bis die rothen Dämpfe sich zu entwickeln beginnen, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung lange, gelbe Nadeln aus, die sich durch die Analyse als Dibromnitranilin, $C_6H_2Br_2 . NO_2 . NH_2$, erwiesen

	Theorie	Versuch
N	9.45	9.61 pCt.
Br	54.05	54.10 »

Dibromnitranilin löst sich in kochendem Alkohol und Eisessig und krystallisirt aus der Lösung in schwefelgelben, glänzenden Nadeln; es schmilzt bei 206—207° zu einer hellgelben Flüssigkeit. Wenn man bei dieser Reaktion roth gefärbtes Tribromanilin verwendet hat, bekommt man ein Produkt, welches in reflektirtem Lichte schöne violette Farbe besitzt. Dieses Dibromnitranilin dürfte identisch sein mit jenem von Körner, welches bei 202.5° schmilzt. — Nach dieser Methode kann man leicht ein ganz reines Produkt erhalten, nur ist es etwas schwierig den Moment zu treffen, wann man die Reaktion unterbrechen soll; wenn sie zu lange gedauert hat, ist die Zersetzung weiter gegangen.

III. Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromanilin in Eisessiglösung neben Alkohol. Wenn man dieses Gemisch längere Zeit kocht, entsteht in vorwiegender Menge und sublimirt in schönen, weissen Nadeln das Tribrombenzol $C_6H_3Br_3$; es schmilzt bei 119—120° (Brom gefunden 75.90 pCt., berechnet 76.19 pCt.). Dieses Tribrombenzol ist identisch mit dem von Meyer-Stüber[2]) beschriebenen, welches bei 119.6° schmilzt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 218, 227.
[2]) Ann. Chem. Pham. 165. 173.

Belgrad, im Januar 1882. Chem. Laboratorium an der fürstl. serb. Hochschule.

92. Ad. Claus: Ueber die aus den Additionsprodukten von Chinolin und Halogenalkylen entstehenden Basen.

(Eingegangen am 1. März.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte pag. 186 veröffentlicht Hr. W. La Coste eine Untersuchung über das Verhalten der Additionsprodukte von Chinolin und Halogenalkylen gegen Silberoxyd, durch welche er meint, im Gegensatz zu den früher von mir und Himmelmann gemachten Mittheilungen (diese Berichte XIII, 2045 und XIV, 147), »zu einer höchst einfachen Erklärung der bei dieser Reaktion verlaufenden Vorgänge« gelangt zu sein. Da ich mich seit meiner ersten Veröffentlichung bis heute in Gemeinschaft mit mehreren meiner Schüler mit der Bearbeitung dieses Gegenstandes ununterbrochen beschäftigt habe, so bin ich in der Lage, sofort etwas näher auf eine Beleuchtung des Werthes der von Hrn. La Coste gezogenen Schlussfolgerungen eingehen zu können. — Zunächst und vor Allem aber muss ich mich auf das entschiedenste gegen die Auffassung verwahren, welche Hr. La Coste meinen theoretischen Betrachtungen über die Bildung des Benzylchinolins gegeben hat. Nachdem Hr. La Coste in der seiner Mittheilung vorausgeschickten, geschichtlichen Einleitung pag. 187 ganz richtig und correkt citirt hat, dass uns die Thatsache der Zerlegbarkeit des Chinolinbenzylchlorids durch Alkalien mit der üblichen Auffassung von der Constitution des Chinolins nicht einfach in Einklang bringbar erscheine, und dass ich auch die von Krakau (dies Berichte XIII, 2312) versuchte Erklärung als unhaltbar zurückgewiesen habe .... fährt er nichtsdestoweniger fort: »Wie man sieht, gipfeln alle diese Folgerungen in der Voraussetzung, dass ..... eine Wanderung des Benzylrestes zu der, dem Stickstoff des Chinolins benachbarten Methylgruppe (?!) erfolgt«, und pag. 192 sagt er geradezu (ohne sich auf ein Citat unserer Arbeit zu beziehen): »Für das Benzylchinolinchlorid nehmen nun die HHrn. Claus und Himmelmann an, dass unter dem Einfluss von Silberoxyd eine Abspaltung von Salzsäure in der Art erfolgt, dass eine neue Base, ein Benzylchinolin, entsteht, bei dem also ein Wasserstoffatom des Chinolins, am einfachsten in der dem Stickstoff benachbarten Methylgruppe[1]), durch den Benzylrest ersetzt ist.« Gerade gegen den letzten, hier mit gesperrter Schrift wiedergegebenen Theil der Behauptung des Hrn. La Coste habe ich mich in meinen beiden Publikationen auf das entschiedenste ausgesprochen (diese Be-

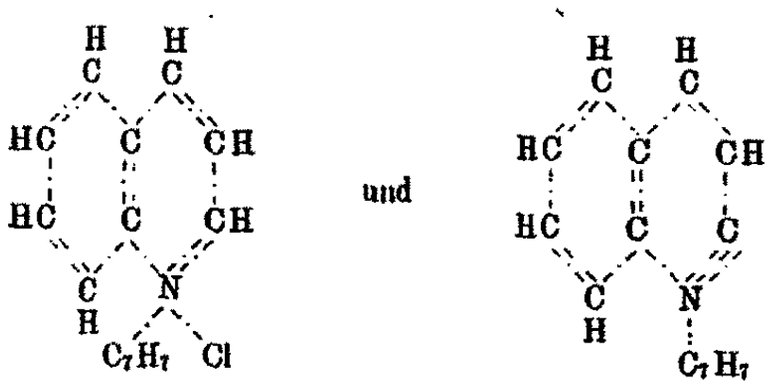
[1]) Dass diese merkwürdige Bezeichnung »Methylgruppe« für den Rest CH von mir nie gebraucht worden ist, brauche ich wohl kaum besonders zu constatiren.

richte XIII, 2048 und XIV, 148): An der ersteren Stelle erkläre ich ausdrücklich, dass ich vor der Hand jede darauf (auf die Stellung des Benzylrestes im Benzylchinolin) bezügliche Speculation vermeiden wollte, so dass Hr. La Coste von meiner Anschauung über die besprochene Reaktion nur das Eine richtig wiedergegeben hat, dass nämlich die Bildung der Base, welche ich Benzylchinolin genannt habe, aus dem Chinolinbenzylchlorid durch Austritt von Salzsäure stattfindet. Zu diesem Schluss aber muss nach allen unseren heutigen Kenntnissen die Thatsache führen, dass durch Alkalien die Entstehung der Base aus dem Additionsprodukt bewirkt wird, da bekanntlich, und damit stimmen, soweit es sich nicht um tiefergehende Reaktionen handelt, alle bis jetzt bekannten Thatsachen überein, aus derartigen Halogenverbindungen durch Alkalien die Halogenatome nur dann entzogen werden, wenn sie in Form von Wasserstoffverbindungen austreten können. Ist schon damit — und das scheint ja auch Hr. La Coste bis zu einem gewissen Grad nicht in Abrede stellen zu wollen — die Annahme, dass das Benzylchinolin und die ihm analogen Basen als quaternäre Ammoniumoxydhydrate angesprochen werden dürfen, ausgeschlossen, so wird meiner Anschauung nach ein jeder Zweifel, den man doch noch gegen die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung erheben könnte, durch die Thatsache vollkommen beseitigt, dass diese Basen, wie das Benzylchinolin, in Aether löslich sind. Dass ich gerade diese Löslichkeit in Aether im Auge hatte, als ich in meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand (pag. 2048) sagte, »dass bei den Eigenschaften der neuen benzylirten Base selbstverständlich an ein quaternäres Ammoniumoxyd nicht gedacht werden kann«, das ausdrücklich zu bemerken, glaubte ich für den Leserkreis dieser Zeitschrift und der in ihr publicirten Arbeiten nicht nöthig zu haben. Jetzt muss ich aber doch speciell darauf hinweisen, um dem in Hrn. La Coste's Aufsatz (pag. 188) ausgesprochenen Vorwurf, ich hätte die oben citirte Ansicht »ohne näher bezeichnete Gründe« ausgesprochen, zu begegnen. Ich glaubte wirklich mit der Bezugnahme auf die kurz vorher beschriebenen Eigenschaften unserer Base den Grund für unsere Ansicht präcis genug bezeichnet zu haben. — Was die Löslichkeit des Benzylchinolins und ihm analoger Basen in Wasser anbetrifft, so hatte Hr. Tosse für die aus dem Additionsprodukt von Amylbromid und Chinolin entstehende Base schon vor der Veröffentlichung von La Coste's Aufsatz gefunden, dass dieselbe in Wasser löslich ist, und auch für das Benzylchinolin hatten wir festgestellt, dass es in Wasser nicht so wenig löslich ist, wie wir früher angegeben haben. Zur Erklärung unserer früheren Angaben muss ich erwähnen, dass wir stets mit ganz concentrirten Lösungen von Chinolinbenzyl-

chlorid die Silberoxydreaktion ausgeführt hatten, und dass in diesem Fall auf Zusatz der ersten Mengen Silberoxyd allerdings keine Spur alkalischer Reaktion in der wässrigen Lösung vorhanden ist, offenbar weil die neue Base in Wasser viel weniger löslich ist, als die Benzylchloridverbindung des Chinolins, und von dieser, so lange sie noch zum grössten Theil unzersetzt vorhanden ist, ausgesalzen wird. Wir hatten nun, nachdem wir erkannt hatten, dass das harzartig ausgeschiedene Benzylchinolin sich schnell verändert, bei der Zersetzung mit Silberoxyd immer gleich Aether zugesetzt und schliesslich, um die leicht eintretende, oxydirende Wirkung des Silberoxydes auszuschliessen, die Abscheidung der Base mittelst Kali ausgeführt, und so war uns Anfangs nicht aufgefallen, dass sich das Benzylchinolin doch mit stark alkalischer Reaktion in Wasser löst. Uebrigens ist dieses weit weniger löslich, als das oben erwähnte Amylchinolin, und noch leichter löslich in Wasser ist das Aethylchinolin, von Hrn. Zieger aus Bromäthylchinolin dargestellt; aber keine von diesen Basen ist in Wasser zerfliesslich, wie das im Allgemeinen für die quaternären Ammoniumbasen gilt. Beim Stehen an der Luft scheiden sich aus diesen wässrigen Lösungen bald Niederschläge ab, und nach dem Eindunsten hinterlassen diese Lösungen verharzte Rückstände, die kaum mehr basische Produkte enthalten und offenbar aus Oxydationsderivaten der ursprünglichen Basen bestehen. Ich beabsichtige nicht, hier schon heute über die von Hrn. Glyckherr mit Benzylchinolin, von Hrn. Tosse mit Amylchinolin und von Hrn. Zieger mit Aethylchinolin ausgeführten Untersuchungen näher zu berichten. Ich will nur bemerken, dass bei der Oxydation, abgesehen von zunächst entstehenden Zwischenprodukten, nicht die bekannten Pyridincarbonsäuren, wie aus Chinolin, entstehen, sondern dass unter Aboxydirung der eingeführten Alkylreste (aus Benzylchinolin unter Bildung von Benzoësäure) neue Säuren erhalten werden. Ebenso entstehen durch Einwirkung von Brom sowohl auf die Alkylhalogenadditionsprodukte, wie auf die daraus abgeschiedenen Basen (bei letzteren in Schwefelkohlenstofflösung) zum Theil schön krystallisirende Verbindungen. Auch über die Produkte der Einwirkung von Natriumamalgam hoffe ich in Bälde Näheres mittheilen zu können.

Hervorgehoben aber muss zur Charakterisirung der Basen noch werden, dass sie vollkommen geruchlos sind, und dass die nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung hinterbleibenden Oele bei der Destillation mit Wasserdämpfen nur zum sehr geringen Theil als farbloses Oel mit überdestilliren, zum weitaus grössten Theil in feste, braune Harze übergehen, aus denen vorderhand keine definirbaren Produkte isolirt werden konnten. Während durch Schütteln der ätherischen Lösungen mit verdünnter Salzsäure, resp. Bromwasserstoff-

säure leicht die Salze, identisch mit den entsprechenden Halogenalkyladditionsprodukten, erhalten werden, scheinen, soweit bis jetzt unsere Versuche lehren, die Basen nicht fähig zu sein, sich mit Halogenalkylen weiter zu vorbinden. — Es sind dieses unzweifelhaft Thatsachen, die mit aller Bestimmtheit darauf hinweisen, dass unsere Basen zum Chinolin nicht mehr in der einfachen Beziehung stehen, wie z. B. die Toluidine oder das Aethylanilin zum Anilin, sondern dass mit der Aufnahme der Alkylreste eine wesentliche Aenderung in der Struktur des Chinolinrestes verknüpft sein muss. Soll ich meine Ansicht über eine Interpretation, welche, wie mir scheint, nach dem gegenwärtigen Stand unserer Untersuchungen am einfachsten alle diese Reaktionen umfassend zu erklären vermag, aussprechen — was ich jedoch nur mit Vorbehalt thue — so würde dieselbe z. B. für das Chinolinbenzylchlorid und das Benzylchinolin in kürzester Form durch die folgenden Schemata ausgedrückt werden:



Eine nähere Erläuterung, inwiefern mit dieser Auffassung eine einfache Erklärung aller bis jetzt bekannten Eigenschaften der alkylirten Chinoline gegeben ist, ohne mit anderen Thatsachen und Anschauungen in Conflikt zu gerathen, dürfte zunächst überflüssig sein. Nur darf ich nicht versäumen zu bemerken, dass diese Hypothese nicht etwa, wie man nach der Bemerkung des Hrn. La Coste (diese Berichte XV, 193) schliessen könnte, neu ist und von Hrn. La Coste herrührt, sondern zuerst von Hrn. A. Michael in seiner Arbeit über Paraconiin (diese Berichte XIV, 2108) ausgesprochen ist.

Ich hätte nun noch die Resultate des Hrn. La Coste etwas näher in Betracht zu ziehen, die ihn nach seiner Meinung berechtigen sollen, die hier behandelten Chinolinderivate *als quaternäre* Ammoniumbasen anzusprechen. In Bezug hierauf heisst es denn zunächst (diese Berichte XV, 188): »Durch Einwirkung von Silberoxyd auf Mono- und Dibromchinolinmethyljodid ist es mir nun aber gelungen, gerade ein solches quaternäres Ammoniumoxyd zu isoliren«. Bei der näheren Beschreibung entpuppt sich aber dieses

vermeintliche Ammoniumoxyd als ein indifferenter Körper, der aus heisser, verdünnter Salzsäure unverändert umkrystallisirt werden kann und beim Kochen mit concentrirten Säuren verharzt: Inwiefern es augenscheinlich ist, dass dieses indifferente Produkt aus einem Ammoniumoxydhydrat durch eine beim Stehen der wässrigen Lösung (!) eintretende, secundäre Abspaltung von Wasser entstehen, dass überhaupt ein solches Ammoniumoxyd gegen kochende Säuren sich indifferent verhalten soll (oder kann) — scheint mir ebenso unerfindlich, wie ich eine Bestätigung dieser Auffassung in dem pag. 189 beschriebenen Versuch sehen kann, nach welchem es bei Zersetzung einer 0.2procentigen Lösung des Jodids mit Silberoxyd gelungen ist, die ganze Menge der entstandenen Base einige Zeit in Lösung zu erhalten und daraus wieder das ursprüngliche Jodid zu regeneriren! — Aus der Analyse des Hrn. La Coste geht eben nichts weiter hervor als, dass das vermeintliche Ammoniumoxyd ein sauerstoffhaltiges Produkt ist; und bei den Eigenschaften desselben ist es doch jedenfalls viel wahrscheinlicher, dass es ein durch Oxydation aus der sauerstofffreien Base, als ein durch Anhydrisirung aus dem, nicht zu isolirenden, Ammoniumoxydhydrat entstandenes Derivat ist.

Auf pag. 192 argumentirt Hr. La Coste weiter, ein aus dem Chinolinmethyljodid abgeschiedenes Methylchinolin müsste Analogieen zufolge eine schwächere Base als das Chinolin sein; welche Analogieen hier speciell gemeint sind, ist nicht gesagt, wäre aber die wohl zunächst liegende Analogie mit Toluidin und Anilin gemeint, so müsste doch der Beweis für diese Behauptung erst noch erbracht werden; aber abgesehen davon — woraus hat denn Hr. La Coste geschlossen, dass die aus Chinolinmethyljodid entstehende Base eine stärkere ist, als Chinolin? Offenbar daraus, dass ihre wässrige Lösung eine stärkere alkalische Reaktion zeigt! Diese an sich ganz richtige Beobachtung beweist aber doch nichts weiter, als dass das Methylchinolin in Wasser leichter löslich ist, als das Chinolin. — Endlich bleibt nur noch die einzige Thatsache, dass die wässrigen Lösungen der, aus den Halogenalkylverbindungen des Chinolins entstehenden, Basen Kohlensäure aufzunehmen vermögen, welche man zu Gunsten der Auffassung derselben als Ammoniumoxydbasen anführen könnte; allein es ist ja für das eine, von Hrn. La Coste erhaltene, jedoch nicht näher untersuchte, kohlensauere Salz noch gar nicht festgestellt, dass es wirklich ein Salz der ursprünglich entstandenen Base ist, und selbst wenn das wäre, so würde mir doch dieses Verhalten gegen Kohlensäure allein nicht als den Ausschlag gebend erscheinen können. Nach meinen Begriffen ist gegen die Annahme von Ammoniumoxydbasen die Abscheidbarkeit der Basen

aus den Halogenverbindungen durch Alkalien ebenso entscheidend, wie ihre Löslichkeit in Aether, die von Hrn. La Coste ganz übersehen, oder wenigstens unberücksichtigt gelassen worden ist.

Gehe ich über das, von Herrn La Coste über die Einwirkung von Brom auf das Methylchinolin Gesagte, da es sich auf eine experimentell ganz unfertige Untersuchung bezieht, ohne Kritik hinweg, so muss ich zum Schluss in Betreff der mit Chinolincarbonsäure ausgeführten Reaktion Herrn La Coste darauf aufmerksam machen, wohin es führt, wenn man aus einem einzelnen, noch dazu nicht einmal genau durchgeführten, Versuch allgemeine Schlussfolgerungen zu ziehen sich beeilt. Herr La Coste behandelt die Chinolincarbonsäure mit Jodmethyl und Alkohol und erhält dabei eine neue, jodhaltige Verbindung, die bei einer Jodbestimmung den Jodgehalt des Additionsproduktes der Säure mit Jodmethyl ergiebt: Nach dem Zersetzen derselben mit Silberoxyd wird aus der eingedampften, wässrigen Lösung wieder die Chinolincarbonsäure unverändert erhalten! Damit ist nun für Herrn La Coste der Beweis geliefert, dass durch die Einwirkung des Silberoxydes aus dem Jodmethyladditionsprodukt ein Methylammoniumoxydhydrat der Chinolincarbonsäure entstanden sein muss, denn »für dieses hat das Verhalten, bei Wasserbadtemperatur die Methyl- und Hydroxylgruppe als Methylalkohol abzuspalten, durchaus nichts Befremdendes«!

Ich weiss nicht, mir will diese letztere Consequenz nicht so vertraut erscheinen: Ich habe vielmehr die Ueberzeugung, dass Herr La Coste gar nicht oder wenigstens nur zum Theil die Jodmethylverbindung der Chinolincarbonsäure unter Händen gehabt hat, sondern dass sein Präparat wesentlich aus der Jodwasserstoffverbindung der letztern bestand, aus der natürlich durch Einwirkung von Silberoxyd die unveränderte Carbonsäure wieder hervorgehen musste! Die Differenz in dem Jodgehalt des jodwasserstoffsauren Salzes (berechn. 42.2 pCt. Jod) gegenüber der von Herrn La Coste erhaltenen Zahl dürfte sich leicht auf eine Verunreinigung der untersuchten Substanz durch etwas freie Chinolincarbonsäure zurückführen lassen, und dass beim Erhitzen von Jodmethyl, Jodäthyl etc. mit Alkohol bei Gegenwart von organischen Basen — auch ohne dass dieses im zugeschmolzenen Rohr vorgenommen wird — leicht Jodwasserstoff und Methyläthyl-, resp. Diäthyläther gebildet werden, ist eine nicht mehr neue Beobachtung.

Freiburg, den 26. Februar 1882.

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

V. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 2. März 1882.)

β-Naphtochinondianilid.

Ein Anilinderivat des β-Naphtochinons, welches der Formel $C_{22}H_{16}N_2O$ entspricht, lässt sich wie ich bereits früher mitgetheilt habe[1]), auf verschiedene Weise erhalten. Aus dem β-Chinon kann man es mit Leichtigkeit und in grösserer Menge gewinnen, wenn eine siedend heisse alkoholische Lösung desselben mit überschüssigem Anilin versetzt und einige Zeit gekocht wird; durch Erwärmen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Natronlauge wird das Monanilid in Lösung gebracht, und das zurückbleibende Dianilid durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Benzol gereinigt. Aus dem Monanilid selbst kann man es erhalten, wenn man dasselbe in Essigsäure gelöst mit Anilin erhitzt und dann mit Wasser ausfällt; die Reaktion ist eine glatte. Nicht ganz so leicht bildet es sich, wenn das Monanilid direkt mit Anilin erhitzt wird, noch schwieriger bei Anwendung einer alkoholischen Lösung desselben. Auch aus den Aethern des Monanilids lässt es sich erhalten: in glatter Reaktion, wenn man dieselben mit Anilin erwärmt, neben Monanilid und anderen Produkten, wenn die Aether mit Essigsäure gekocht werden.

Ebenso leicht wie aus dem β-Chinon und dessen Derivaten entsteht das erwähnte Dianilid aus Derivaten des α-Naphtochinons oder aus Verbindungen, die diesen nahe stehen. Aus dem Oxynaphtochinon kann man es mit Hülfe der Alkylverbindungen darstellen; dieselben geben in essigsaurer Lösung mit Anilin erhitzt in glatter Reaction Dianilid; es bildet sich ferner, wenn Oximidonaphtol oder salzsaures Diimidonaphtol in essigsaurer Lösung mit Anilin erhitzt werden und der letztere Körper dürfte wohl der bequemste Ausgangspunkt für das Dianilid und dessen Homologe sein.

Die Einwirkung von Anilin auf Diimidonaphtol ist übrigens schon von Goës[2]) studirt worden, welcher das salzsaure Salz direkt mit Anilin erhitzte und so eine Verbindung erhielt, welche ohne Frage mit der von mir dargestellten identisch ist. Die Reaktion verläuft aber ohne Zusatz von Essigsäure bei weitem weniger glatt; Goës hat sogar Schwierigkeiten bei der Reinigung, namentlich der Toluidin-

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1493, 1900 und XV 281. S. 1494 steht irrthümlicherweise Trianilid statt Dianilid.

[2]) Diese Berichte XIII, 123.

verbindungen gehabt, welche sich nur in geringer Menge bildeten und von ihm nicht weiter untersucht worden sind.

Von der von Graebe und Ludwig für das Diimidonaphtol aufgestellten Formel ausgehend, giebt Goës dem Dianilid die Formel: $C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NC_6H_5\\NC_6H_5\end{cases}$; die oben mitgetheilten Bildungsweisen lassen aber keinen Zweifel darüber, dass in der Verbindung noch ein Chinonsauerstoff enthalten ist und dass dieselbe durch die Formel

$$C_{10}H_5\begin{cases}O\quad\alpha\\N.C_6H_5\,\alpha\\NH.C_6H_5\,\beta\end{cases}$$

ausgedrückt werden muss.[1]) Aus dieser Formel würde dann für das Diimidonaphtol die Formel:

$$C_{10}H_5\begin{cases}O\quad\alpha\\NH\,\alpha\\NH_2\,\beta\end{cases}$$

folgern, welche auch Liebermann[2]) aus anderen Gründen für die richtige hält; für das Oximidonaphtol erscheint dagegen die ältere Formel:

$$C_{10}H_5\begin{cases}O\quad\alpha\\NH\,\alpha\\OH\,\beta\end{cases}$$

gegenüber der von Liebermann aufgestellten:

$$C_{10}H_5\begin{cases}\diagdown O\\O\\\diagup NH_2\end{cases}$$

wahrscheinlicher, doch lässt auch letztere ohne Weiteres die Bildung des Dianilids verstehen. Die erstere Auffassung stellt das Oximidonaphtol neben das β-Monanilid, die letztere neben das α-Monanilid und dürften einige Versuche wohl entscheiden, nach welcher Richtung Analogie vorhanden ist; in seinem Verhalten gegen Alkalien schliesst sich das Oximidonaphtol entschieden an das β-Monanilid an.

Das β-Naphtochinondianilid ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter löst es sich in heissem Alkohol, in Benzol oder Toluol. Aus heissem Alkohol werden lange, dunkelrothe Nadeln von schwach metallischem Reflex erhalten; aus Benzol kürzere, dicke Nadeln von mehr dunkler Farbe und schönem Metallglanz. Der Schmelzpunkt liegt bei 179—180° (Goës 182°). In Essigsäure löst sich das Dianilid unter Bildung eines Acetates mit tief violetter Farbe, Zusatz von

[1]) Die Verbindungsweise der beiden Sauerstoffatome in den Chinonen wird durch die gegebenen Formeln nicht berührt; die Formeln tragen aus dem Umstand Rechnung, dass das α-Chinon als eine $\alpha\,\alpha$, das β-Chinon als eine α-β-Verbindung anzusehen ist.

[2]) Diese Berichte 1876, 1779.

Wasser scheidet den grössten Theil des Dianilids aus. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ebenfalls mit dunkelvioletter Farbe, die Lösung lässt sich mit Wasser verdünnen, ohne dass Ausscheidung erfolgt.

Das Dianilid ist eine schwache einsäurige Base, deren Salze sich leicht darstellen lassen; dieselben zeichnen sich durch eine goldgrüne bis schwarz violette Farbe und prächtigen Metallglanz aus; in Alkohol sind sie ohne Veränderung löslich und einige lassen sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren, von Wasser werden die meisten in freie Säure und Base zerlegt, bei Gegenwart der betreffenden Säure sind sie beständig. Das salzsaure Salz bildet mit Metallchloriden Doppelsalze, welche sich ebenfalls durch dunkle Farbe und Metallglanz auszeichnen. Die folgenden Verbindungen sind dargestellt und die mit Formel versehenen auch analysirt worden.

Das salzsaure Salz $C_{22} H_{16} N_2 O, H Cl$ bildet sich beim Lösen des Dianilids in Salzsäure und wird durch Zusatz von Wasser aus der Lösung in compacten, goldgrünen, glänzenden Krystallen oder dünnen Blättchen ausgeschieden; in Alkohol ist es sehr leicht löslich mit tief violetter Farbe; von Wasser wird es zerlegt. Mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Zinnchlorid, Platinchlorid, Zinkchlorid bildet es Doppelsalze, welche erhalten werden, wenn die alkoholische Lösung des Dianilids mit Salzsäure und den betreffenden Chloriden versetzt wird; bei vorsichtigem Zusatz von Wasser scheiden sich die Verbindungen dann in schönen Krystallen aus; von viel Wasser werden sie zerlegt. Das Platindoppelsalz: $(C_{22} H_{16} N_2 O . HCl)_2, Pt Cl_4$ bildet kleine in Alkohol unlösliche Nädelchen; das Zinkdoppelsalz $(C_{22} H_{16} N_2 O . H Cl)_2 Zn Cl_2$ breite, schwarzgrüne Blättchen oder compactere Krystalle; in Alkohol ist es unter Zerlegung löslich.

Bromwasserstoffsaures Salz gleicht dem salzsauren und ist ebenfalls in Alkohol leicht löslich.

Jodwasserstoffsaures Salz $C_{22} H_{16} N_2 O, H J$ ist sehr beständig, lässt sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren und bildet compacte, schwarze Nädelchen, den Polyjodiden der Ammoniumbasen ähnlich.

Schwefelsaures Salz $C_{22} H_{16} N_2 O, H_2 S O_4$ zeigt rothbraunen Metallglanz und lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren, von Wasser wird es langsam zerlegt.

Salpetersaures Salz: breite, schwarzbraune Blättchen, in salpetersäurehaltigem Wasser kaum löslich, in Alkohol löslich.

Das Dianilid ist sehr beständig und wenig reaktionsfähig; beim Kochen mit Alkalien wird es nicht verändert, von alkoholischer Schwefelsäure wird es beim Kochen nur sehr langsam zerlegt; unter den Zersetzungsprodukten lässt sich Oxynaphtochinon (Schmelzpunkt:

190°) nachweisen. Concentrirte Salpetersäure, salpetrige Säure, Brom wirken substituirend ein; die entstehenden Verbindungen dürften vorläufig kein Interesse haben und sind deshalb nicht weiter untersucht worden.

Reducirende Mittel bewirken die Bildung farbloser Verbindungen, dieselben sind aber wenig beständig und röthen sich rasch an der Luft. Durch Zinkstaub wird z. B. die essigsaure Lösung sofort entfärbt, Zutritt von Luft stellt bald die ursprüngliche Farbe wieder her. Mit Zinn und Salzsäure entsteht eine weisse, schwer lösliche Verbindung, welche sich allmählich roth färbt; alkoholisches Schwefelammonium löst das Dianilid zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit, durch Wasserzusatz tritt milchige Trübung und Ausscheidung farbloser Krystalle ein; abfiltrirt nehmen dieselben rasch eine rothe Farbe an.

---

94. A. Plagemann: Ueber die Einwirkung von Aminen auf das Dichlornaphtochinon.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 2. März.)

Diese Versuche wurden — veranlasst durch die Ergebnisse der Untersuchungen von Wülffing und Zincke[1]) — in der Hoffnung angestellt, dass es gelingen würde, im Dichlornaphtochinon die zwei Chloratome durch Aminreste zu ersetzen, um so zu Diaminen und weiter durch Spaltung dieser zu Dioxynaphtochinon zu gelangen, welches aus Dichlornaphtochinon direkt nicht darstellbar ist. Es hat sich diese Vermuthung nicht bestätigt; denn bei allen Versuchen hat es sich gezeigt, dass nur ein Chloratom durch einen Aminrest ersetzt werden kann und dass das zweite Chloratom eines derartigen Austausches *nicht fähig ist. Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung:*

$$C_{10}H_4Cl_2O_2 + NH_2R^1 = C_{10}H_4Cl(NHR^1)O_2 = HCl.$$

Die Einwirkung von primären Aminen verläuft glatt und die entstehenden Verbindungen schliessen sich in ihrem Verhalten im Allgemeinen denen des α-Naphtochinons an.

Die meisten derselben lösen sich in der Kälte in Aetznatron, dem wenige Tropfen Alkohol zugefügt sind, mit tief violetter oder rother Farbe; beim Kochen mit Aetznatron oder mit Säuren werden sie in das bekannte Chloroxynaphtochinon und in die respektiven Amine gespalten:

$$C_{10}H_4Cl(NHR^1)O_2 + H_2O = C_{10}H_4Cl(OH)O_2 + NH_2R^1.$$

---

[1]) Diese Berichte XIV, 92 ff.

Bei Einwirkung von Methylamin auf Dichlornaphtochinon[1]) in alkoholischer Lösung entsteht eine röthlich gelbe Verbindung (Schmelzpunkt 150°). Aethylamin giebt eine bräunlich-rothe Verbindung (Schmelzpunkt 110°). Beide Verbindungen sind in Alkohol leicht, in Aetznatron mit weinrother Farbe löslich und krystallisiren in Nadeln.

Durch Einwirkung von Anilin auf Dichlornaphtochinon in heissem Alkohol oder Eisessig wird in kupferrothen, metallisch glänzenden Nadeln Chlornaphtochinonanilid, $C_{10}H_4ClO_2 . NHC_6H_6$, Schmelzpunkt 207—208°, gewonnen. Diese Verbindung ist in Alkohol schwer, in heissem Eisessig leicht, in Alkali mit tiefvioletter Farbe löslich. Dieselbe Verbindung wird erhalten aus Chloroxynaphtochinon und Anilin durch mehrstündiges Erhitzen in alkoholischer Lösung bei 170 bis 180° in einer zugeschmolzenen Röhre.

Die Analyse ergab: C 67.9 pCt., ber. 67.7 pCt.; H 4.09 pCt., ber. 3.53 pCt.; N 5.05 pCt., ber. 4.94 pCt.; Cl 12.529 pCt., ber. 12.52 pCt.

Schulz und von Knapp[2]) haben diese Verbindung schon untersucht; sie haben auch das Reduktionsprodukt dargestellt und ebenfalls die obige Formel richtig befunden.

In essigsaurer Lösung mit Salpetersäure erwärmt, entsteht eine Nitroverbindung, welche die Nitrogruppe im Benzolreste und zwar in der *p*-Stellung enthält; beim Kochen mit Natronlauge spaltet sie sich in Chloroxynaphtochinon und *p*-Nitranilin; und kann auch aus *p*-Nitranilin und Dichlornaphtochinon dargestellt werden.

Das Chlornaphtochinon-*p*-nitranilid,

$$C_{10}H_4ClO_2 . NHC_6H_4NO_2,$$

schmilzt bei 282°, in Alkohol ist es sehr wenig löslich, in Eisessig schwer löslich; es krystallisirt in ziegelrothen, verfilzten Nadeln. In Alkalien löst es sich mit tiefvioletter Farbe. (Gef. 58.44 pCt. C und 8.34 pCt. N; ber. 58.47 pCt. C und 8.52 pCt. N.)

Die correspondirende *m*-Nitranilinverbindung schmilzt bei 245° und bildet gelbrothe, schwerlösliche Nadeln; sie entsteht aus Dichlornaphtochinon und Metanitranilin. Eine Orthoverbindung konnte nicht erhalten werden.

---

[1]) Bei der Darstellung des Bichlornaphtochinons würde mit kleinen Abänderungen nach der Graebe'schen Angaben (Ann. 149, 3) verfahren. Wiederholte Darstellungen ergaben neben dem Bichlornaphtochinon Graebe's (Schp. 189°) noch ein Monochlornaphtochinon (Schp. 109—111°) und ein Bichlornaphtochinon (Schp. 152—153°), mit deren Untersuchung Herr Schauff beschäftigt ist.

[2]) Ann. 210, 189.

Die *p*-Nitroverbindung entsteht auch, wenn salpetrige Säure zu dem in Alkohol suspendirten oder in Eisessig gelösten Anilid geleitet wird, oder wenn die essigsaure Lösung mit Alkohol versetzt wird, welcher mit salpetriger Säure gesättigt ist, sowie auch bei Zusatz von salpetrigsaurem Kali. Ohne Frage ist es hier die aus der salpetrigen Säure entstehende Salpetersäure, welche die Nitration bewirkt, denn reines salpetrigsaures Aethyl wirkt gar nicht ein und nur bei der Einwirkung von Kaliumnitrit könnte vielleicht zunächst eine Nitrosoverbindung sich bilden. Einige Beobachtungen sprechen nämlich für die Existenz einer derartigen Verbindung. Lässt man auf das in wenig Eisessig suspendirte Anilid einen schwachen Strom von salpetriger Säure einwirken, so bildet sich unter schwacher Erwärmung eine hellgelbe Verbindung in dem Maasse, wie sich das Anilid löst. Sofort nach Beendigung der Reaktion wird mit kaltem Wasser ein gelber, flockiger Niederschlag ausgefällt (Schp. 126°). Diese gelbe Verbindung ist in Alkohol und in heissem Eisessig nicht beständig, sondern geht in die Nitroverbindung über; aus einer Lösung in Benzolbenzin krystallisirt sie in breiten, gelben Nädelchen (Schmelzpunkt 126°); in heissem Aetznatron löst sie sich mit bräunlich gelber Farbe, aus welcher Lösung Salzsäure einen blauen, flockigen Niederschlag ausscheidet. Nach den Zahlen der Analyse dürfte es nicht unwahrscheinlich sein, dass hier die Nitrosoverbindung vorliegt:

C 61.11 pCt., ber. für Nitroso 61.46 pCt.; H 3.24 pCt., ber. für Nitroso 2.88 pCt.; N 8.93 pCt., ber. für Nitroso 8.96 pCt.

In geringer Menge entsteht bei der Einwirkung des Salpetrigsäureaethylaethers und der Salpetersäure (1.4) eine noch nicht näher untersuchte dunkelbraune, in Alkohol, Eisessig und Benzol sehr leicht, in Aetznatron mit violetter Farbe lösliche, in filzigen, feinen Nädelchen krystallisirende Verbindung, aus deren heissen, gelblich-braunen Lösung in Aetznatron Salzsäure einen roth-braunen Niederschlag fällt.

Brom wirkt auf das in Schwefelkohlenstoff suspendirte, feinpulverisirte Anilid unter Entwickelung von Bromwasserstoff ein. Es entsteht eine, schwer in Alkohol und Eisessig, in Aetznatron mit tiefvioletter Farbe lösliche kirschrothe Verbindung Chlornaphtochinon-*p*-bromanilid, $C_{10}H_4ClO_2 . NHC_6H_4Br$. Schp. 262°.

Dieselbe Verbindung wurde aus Dichlornaphtochinon und *p*-Bromanilin in Eisessig durch mehrstündiges Erhitzen bei 170—180° in einer zugeschmolzenen Röhre erhalten. Analysen ergaben C 52.53 pCt., ber. 53.04 pCt.; H 2.98 pCt., ber. 2.48 pCt; Br. 21.1 pCt., ber. 22.04 pCt.

Wird ein grosser Ueberschuss von Brom angewandt, so entstehen zwei Nebenprodukte, eine in langen Nadeln krystallisirende gelbe Verbindung (Schp. 200°), welche ein Oxychinonderivat zu sein scheint, und weisse, bei 120° schmelzende Nadeln.

Durch Einwirkung von *p*-Toluidin auf Dichlornaphtochinon in heissem Alkohol oder Eisessig entsteht Chlornaphtochinon-*p*-Toluidid, $C_{10}H_4ClO_2 . NH . C_6H_4CH_3$, Schp. 196°, in metallisch glänzenden carmoisinrothen prismatischen Krystallen; in Alkohol schwer, in Eisessig leicht, in Aetznatron mit tiefvioletter Farbe löslich. Chlorbestimmung ergab Cl. 12.19 pCt., ber. 11.93 pCt.

Aus dieser Verbindung wird durch Einwirkung von Kaliumnitrit in heisser Essigsäure oder von Salpetersäure (1.4) in Eisessig oder von säurehaltigem Salpetrigsäureaethylaether in Eisessig Chlornaphtochinonnitro-*p*-Toluidid, $C_{10}H_4ClO_2 . NHC_6H_3CH_3NO_2$, Schp. 236—240°, dargestellt. Diese Verbindung krystallisirt in ziegelrothen, filzigen Nädelchen mit Seidenglanz; ist schwer in Alkohol und in Eisessig, in Aetznatron mit tiefvioletter Farbe löslich. Analysen ergaben Cl 10.76 pCt., ber. 10.36 pCt.; N 7.8 pCt., ber. 8.17 pCt.

Brom wirkt auf das in Schwefelkohlenstoff suspendirte, feinpulverisirte *p*-Toluidid unter Entwickelung von Bromwasserstoff ein. Es entsteht in seidenglänzenden, pilzförmig zusammengewachsenen, kirschrothen Nädelchen Chlornaphtochinonbrom-*p*-Toluidid, $C_{10}H_4ClO_2 . NHC_6H_3CH_3Br$, Schp. 185°, schwer in Alkohol, leichter in Eisessig, in Aetznatron mit tiefvioletter Farbe löslich. Die Brombestimmung ergab Br 21.8 pCt., ber. 21.2 pCt.

Die entsprechenden Verbindungen des *o*-Toluidins sind ebenfalls dargestellt und analysirt worden. Bei der Darstellung dieser Verbindungen wurden genau dieselben Verhältnisse innegehalten wie bei der Darstellung der *p*-Toluidinderivate. Chlornaphtochinonnitro-*o*-Toluidid, Schp. 152°, krystallisirt in kupferrothen, metallisch glänzenden Individuen. Chlornaphtochinonnitro-*o*-Toluidid, Schmelzpunkt 230°, ist eine ziegelrothe Verbindung. Beide Verbindungen sind leichter in Alkohol und Eisessig löslich als die *p*-Verbindungen. Chlornaphtochinonbrom-*o*-Toluidid ist eine kirschrothe, bei 212° schmelzende, in Alkohol und Eisessig schwer lösliche Verbindung. In Aetznatron lösen sich diese *o*-Verbindungen ebenfalls mit tiefvioletter Farbe. Auch hier entstehen bei Ueberschuss an Brom zwei Nebenprodukte; eine in langen, gelben Nadeln krystallisirende, das Verhalten eines Oxychinons zeigende, bei 203° schmelzende, und in langen, weissen Nadeln eine bei 50° schmelzende Verbindung.

Die Stellung der Nitrogruppe in den Nitro-*p*- und Nitro-*o*-Derivaten ist durch den Vergleich der Spaltungsprodukte mit den bekannten Nitrotoluidinen noch nicht nachgewiesen worden.

Die Einwirkung von sekundären Aminen ist ebenfalls untersucht worden. Dimethylamin und Diaethylamin wirken ganz analog den primären Aminen und verläuft die Reaktion ohne Frage in ganz derselben Weise. Beim Kochen mit Alkali zerlegen sich beide in Chloroxynaphtochinon und Dimethyl-, resp. Diaethylamin.

Die Dimethylaminverbindung ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in prachtvollen, scharlachrothen Nadeln, welche bei 85° schmelzen. Die Diaethylverbindung ist harzig und mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Diese Verbindungen, sowie die Methyl- und Aethylverbindung sollen noch genauer, namentlich in Bezug auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure untersucht werden. Mit Diphenylamin konnte keine Verbindung, auch nicht bei Gegenwart von Salzsäure, erhalten werden; das Dichlornaphtochinon verhält sich also in dieser Beziehung anders als das Naphtochinon, welches, wie Plimpton fand, bei Gegenwart von Salzsäure mit Diphenylamin eine schöne, blaue Verbindung giebt.

---

95. G. Lunge: Ueber das Verhalten der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure und über das Verfahren von Lasne und Benker in der Schwefelsäurefabrikation.

(Eingegangen am 2. März.)

Im Widerspruche mit einigen früheren Angaben hatte ich gefunden, dass die Untersalpetersäure (wie ich das Stickstofftetroxyd, N_2O_4, dem gewöhnlicheren Sprachgebrauche gemäss nennen will) in Schwefelsäure nicht als solche löslich ist, sondern sich sofort mit dieser zu Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure spaltet, nach der Gleichung:

$$N_2O_4 + SO_2(OH)_2 = SO_2(OH)(ONO) + NO_3H.$$

Eine grosse Menge von Versuchen hatten stets dieses Resultat ergeben, und zwar nicht nur für Gemenge von N_2O_4 mit stärkster (66grädiger) Schwefelsäure, sondern auch mit schwächeren Säuren bis unter 1.7 spec. Gew. hinab. In dem kurzen Auszuge meiner Schlussfolgerungen, welchen ich damals der Gesellschaft vorlegte, (Berichte XII, 1058) habe ich allerdings letzteren Umstand nicht besonders betont, obwohl er in den Sätzen No. 2 und 3 jener Mittheilung involvirt ist; dagegen geht er um so bestimmter aus meiner ausführlichen Beschreibung (Dinglers's Journ. CCXXXIII, 155 ff.), namentlich aus den Versuchsreihen No. 4—10 hervor. Es ist dort gezeigt, wie Mischungen von reiner, destillirter Untersalpetersäure mit Schwefelsäuren bis zu 1.65 spec. Gew. herab sich nicht nur quantitativ als Lösungen von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure verhalten, sondern auch bei längerem Erwärmen im Wasserbade bei Säuren bis zu 1.75 spec. Gew. gar keinen Verlust, bei 1.65 nur einen ganz geringen Verlust an Stickstoffverbindungen erleiden; erst bei längerem Kochen entweicht ein Theil der letzteren; es bleibt aber weit mehr Nitrosyl-

schwefelsäure zurück als Salpetersäure, indem letztere unter Sauerstoffverlust in erstere übergeht. Von einer Anwesenheit von freier Untersalpetersäure oder »loser Bindung« derselben kann also keine Rede sein. Genau dasselbe Resultat erhielt ich stets, wenn ich Dämpfe von N_2O_4 durch Schwefelsäure absorbiren liess.

Trotzdem ist es augenscheinlich noch nicht allgemein bekannt, dass die früher angenommene schwache Verwandtschaft der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure, und die leichte Austreibbarkeit der ersteren aus der letzteren nicht existiren. Auf dieser irrigen Annahme beruht ein vor kurzem von Lasne und Benker patentirtes Verfahren, welches nach den Angaben der Erfinder enorme Ersparnisse im Salpeterverbrauche und im Kammerraume bei der Schwefelsäurefabrikation bewirken soll. Lasne und Benker haben ihr Verfahren und dessen theoretische Begründung in den Comptes rendus Bd. 92, S. 191 ff. beschrieben. Sie nehmen an, weil die aus den Kammern austretenden Gase mindestens 5 pCt. Sauerstoff enthielten, so müssten die in denselben vorkommenden salpetrigen Verbindungen sämmtlich im Zustande von Untersalpetersäure vorhanden sein. Schon diese Annahme ist rein willkürlich; meine einschlägigen Untersuchungen (auszüglich Ber. XII, 357, ausführlich Dingler's Journal CCXXIII, S. 63) haben gezeigt, das selbst bei Gegenwart eines sehr grossen Luftüberschusses noch salpetrige Säure, N_2O_3, im Dampfzustande besteht. Ich hatte dieses schon vor Anstellung bestimmter Versuche daraus geschlossen, dass notorisch bei richtigem Gange der Fabrikation die aus dem Gay-Lussac-Thurm abfliessende »Nitrose« fast ausschliesslich N_2O_3 (nämlich Nitrosylschwefelsäure) enthält, also in den Kammern wesentlich letzteres Gas vorhanden sein muss. Lasne und Benker constatiren ebenfals die erwähnte Beschaffenheit der Nitrose als »anerkannt« und durch viele eigene Versuche bewiesen, ziehen aber daraus, im Zusammenhange mit ihrer irrigen Ansicht über das Verhalten von N_2O_4 in der Kammeratmosphäre, den noch entschiedener irrigen Schluss, die Nitrose enthalte nur darum keine Untersalpetersäure, weil diese mit Schwefelsäure von 62° B. (= 1.75 spec. Gew.) nur eine ganz lose Verbindung eingehe, aus welcher sie durch einen Strom von Luft oder trockener Kohlensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch besser bei etwas erhöhter Temperatur, vollständig ausgetrieben werden könne (direkte Versuche hierüber führen sie nicht an); aus diesem Grunde werde im Gay-Lussac-Thume die N_2O_4 gar nicht absorbirt, sondern gehe in die Luft und verursache den hauptsächlichen Verlust an Stickstoffverbindungen in der Schwefelsäurefabrikation. Nach ihrer (ebenfalls durch keinerlei Versuche gestützten) Annahme, dass alle diese Stickstoffverbindungen ursprünglich im Zustande von N_2O_4 vorhanden seien, können sie die notorische Wirkung des Gay-Lussac-Thurmes, nämlich die Zurückhaltung der grössten Menge Stickstoff-

verbindungen als N_2O_3, nur dadurch erklären, dass stets ein wenig schweflige Säure mit vorhanden sei, welche im Thurme selbst die lose gebundene N_2O_4 in die fest (als Nitrosylschwefelsäure) gebundene N_2O_3 verwandle. Sie behaupten geradezu, dass das Gewicht der zurückgehaltenen nitrosen Verbindungen der in den Gasen bei ihrem Eintritt in den Gay-Lussac-Thum enthaltenen schwefligen Säure proportionell sei. Ihre Erfindung besteht nun eben darin, dieses Verhältniss nicht dem Zufall zu überlassen, sondern den Gasen am Fusse des Gay-Lussac-Thurmes so viel Schwefligsäure und Wasserdampf beizumengen, dass alle N_2O_4 zu N_2O_3 reducirt und $SO_2(OH)(ONO)$ gebildet wird. Hierdurch könne man den Salpeterverlust auf ein Drittel des bisher in den besten Fabriken beobachteten herabsetzen, und zugleich auf denselben Kammerraum bedeutend mehr Schwefel verbrennen.

Ob dieser Vorschlag wirklich den angegebenen Erfolg hat, will ich für jetzt dahingestellt sein lassen. Wohl aber kann ich behaupten, dass derselbe auf eine falsche Theorie gestützt ist und dass, wenn wirklich irgend etwas daran ist, der Grund davon ganz sicher nicht da liegt, wo ihn Lasne und Benker suchen. Ich habe schon bemerkt, dass von ihren beiden Fundamentalannahmen, nämlich der Existenz der Stickstoffverbindungen im Kammergase ausschliesslich im Zustande von Untersalpetersäure und der »losen« Verbindung der letzteren mit Schwefelsäure von 62° B., die erste unbewiesen und höchst unwahrscheinlich, die zweite entschieden falsch ist. Um aber diesen Gegenstand hoffentlich endgiltig aufzuklären, habe ich einige Versuche angestellt, welche den speziellen Zweck hatten zu prüfen, ob wirklich die Untersalpetersäure nicht leicht und vollständig von Schwefelsäure absorbirt wird, und welchen Grad von Beständigkeit die resultirende Lösung hat.

Zur Darstellung von Untersalpetersäure benutzte ich, wie gewöhnlich, die Erhitzung von Bleinitrat, wobei man, wie allbekannt und auch wieder durch meine Versuche (Dingler a. a. O.) bewiesen, ein der Zusammensetzung N_2O_4 sehr nahe kommendes Gas erhält. Das aus einer Retorte entwickelte Gas wurde durch zwei Drechselsche Waschflaschen geleitet, in denen es aus einer 5 mm weiten Oeffnung durch eine von dieser bis zum Spiegel der Flüssigkeit 10 cm hohe Schicht von 60grädiger Schwefelsäure streichen musste. Ich wählte Säure von dieser Stärke = 1.71 spec. Gew., weil es die schwächste im Gay-Lussac-Thurme verwendete ist, und nach allgemeiner Uebereinstimmung die Verwandtschaft der Stickstoffsäuren zu Schwefelsäure mit der Concentration der letzteren steigt und fällt. Das Gas wurde in mässig raschem Strome, ca. 2 Blasen per Secunde, zugeleitet. Man wird zugeben, dass hier eine äusserst rohe, an Wirksamkeit der Kokessäule in einen Gay-Lussac-Thurm nicht entfernt zu ver-

gleichende, Absorptionsvorrichtung vorliegt; die Berührung des Gases mit der Säure ist eine nur momentane und die Blasen des ersteren sind sehr grosse. Trotzdem zeigte schon der Augenschein, dass fast alle N_2O_4 in der ersten Flasche absorbirt wurde, da das über der Säure stehende Gas nur ganz schwach gelblich war; das aus der zweiten Flasche entweichende Sauerstoffgas enthielt nicht einmal so viel N_2O_4, dass der Geruch oder Jodkaliumstärkepapier es angezeigt hätten.

Der Inhalt beider Flaschen wurde für sich analysirt und zwar 1) der Gesammt-Stickstoff durch Behandlung mit Quecksilber im Nitrometer in Form von NO; 2) der oxydable Stickstoff durch Filtriren mit Chamäleon bestimmt, beides nach den von mir früher angewendeten und genau beschriebenen (Berichte XI, 1074 und XI, 434), seither auch in vielen Schwefelsäurefabriken eingeführten Methoden. Ich fand:

1. Säure der ersten Flasche.

a) 2 ccm im Nitrometer giebt 13.00—13.00 ccm NO von 0° und 760 mm, also 1 ccm 4.0755 mg Total-Stickstoff.

b) 20 ccm eines Chamäleons, wovon 1 ccm = 0.008003 g Eisen = 0.001143 g Sauerstoff war, also 0.00100 g Stickstoff als N_2O_3 anzeigte, brauchten zur Entfärbung 9.2—9.2 ccm der Säure; daher 1 ccm der letzteren = 2.17 mg Stickstoff als N_2O_3.

Mithin war ein wenig mehr als die Hälfte des Stickstoffs als N_2O_3, die andere Hälfte als NO_3H vorhanden, oder in anderen Worten, die Zusammensetzung der Stickstoffverbindungen war sehr nahezu = N_2O_4 gewesen.

2. Säure der zweiten Flasche.

Von dieser verbrauchte ein einziger Cubikcentimeter Chamäleon 66.0 ccm, also 1 ccm der Säure = 0.0015 mg Stickstoff als N_2O_3; d. h. die zweite Flasche hatte nur $^1/_{150}$ so viel Stickstoffverbindungen, wie die erste absorbirt, indem schon die erste Flasche so gut wie alle diese zurückgehalten hatte.

Nun wurde, um zu prüfen, ob in der ersten Flasche wirklich nur »lose« gebundene Untersalpetersäure vorhanden war, deren Inhalt im Wasserbade eine Stunde lang erwärmt; nach dem Erkalten ergaben 2 ccm im Nitrometer wiederum 13.09 ccm NO, gegen 13.00 des ersten Versuches; also war absolut kein Verlust eingetreten.

Nun wurde, um zu sehen, ob man durch absichtliche Uebertreibung nicht auf den von Lasne und Benker angenommenen Punkt käme, in die erste Flasche von neuem Untersalpetersäure eingeleitet, diesmal aber nur durch eine $7^1/_2$ cm hohe Schicht und in doppelt so schnellem Strome; die zweite Flasche wurde mit frischer Säure von 60° beschickt. Bei dieser absichtlich ganz abnorm gemachten Operation

entwich allerdings aus der zweiten Flasche eine Spur von Stickstoffverbindungen, wie sich durch ganz schwach gelbliche Farbe, schwachen Geruch und Bläuung der Jodkaliumstärke zeigte; aber auch hier, wo eine für den Fabrikbetrieb abnorm starke Nitrose in der ersten Flasche entstand, zeigte die zweite nur eine ganz unbedeutende Menge von Stickstoffverbindungen.

1. Säure der ersten Flasche.

a) 2 ccm = 33.22—32.14 ccm NO; also 1 ccm = 10.40 mg Totalstickstoff.

b) 20 Chamäleon = 3.68 ccm; 40 Chamäleon = 7.30 ccm Säure, also 1 ccm der letzteren = 5.48 mg Stickstoff in Form von N_2O_3, mithin in ganz ähnlichem Verhältnisse wie das erstemal.

2. Säure der zweiten Flasche.

1 ccm Chamäleon beansprucht 15.8 ccm Säure zur Entfärbung, also 1 ccm der letzteren = 0.0063 mg Stickstoff als N_2O_3, d. i. $^1/_{90}$ von der Säure der ersten Flasche.

Im Nitrometer gaben 2 ccm der Säure circa 0.3 ccm NO; genau messen kann man in diesem Instrumente erst von 0.5 an; immerhin stimmt dies Resultat mit dem vorigen.

Nun wurde die starke Nitrose der ersten Flasche $1^1/_4$ Stunde im Wasserbade erwärmt, wobei ganz wenig röthliche Dämpfe aufstiegen, die beim Erkalten wieder verschwanden. 2 ccm ergaben im Nitrometer 33.06 ccm NO, also 1 ccm Säure = 10.36 mg Gesammtstickstoff. Diese, schon in die Versuchsfehler fallende, Abnahme gegenüber 10.40 ist jedenfalls als verschwindend klein zu betrachten.

Nunmehr wurde mehrere Stunden lang mittelst der Wasserluftpumpe ein sehr heftiger Luftstrom durch eine hohe und enge Säule der Säure gesaugt. Hierauf ergaben 2 ccm derselben 32,85 ccm NO, also 1 ccm = 10.30 g Stickstoff. Dieser, ebenfalls ganz minimale, Verlust ist genügend durch die Verdünnung der Säure durch die nicht entfernte Feuchtigkeit der Luft zu erklären.

Alles dies stimmt in allen Einzelheiten mit meinen früheren Versuchen, und es scheint mir unmöglich einen klareren Beweis für folgende Sätze zu führen:

1) Untersalpetersäure (N_2O_4) wird von Schwefelsäure von 60° Baumé mit grösster Leichtigkeit und Vollständigkeit absorbirt.

2) Die resultirende farblose Lösung verändert sich weder durch längere Erwärmung auf nahezu 100°, noch durch anhaltendes Durchsaugen von Luft, enthält also nicht unveränderte oder »lose gebundene« Untersalpetersäure, sondern verhält sich genau wie ein Gemisch von

Schwefelsäure, Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure. Dies gilt wenigstens bis zu dem beobachteten Gehalte von 10 mg Stickstoff pro ccm der Säure, welches schon eine sehr starke Fabrik-Nitrose vorstellt.

Mithin muss ich die Theorie von Lasne und Benker, und selbstredend alle auf diese gebauten Schlüsse, für durchaus falsch erklären. Dies involvirt freilich eine Erörterung, woher es kommt, dass jene beiden Beobachter, deren guten Glauben man nicht in Zweifel ziehen kann, annehmen konnten, eine wirkliche grosse Verbesserung des Schwefelsäureprocesses gefunden zu haben, welche sie durch Patententnahme und thätige Propaganda in allen Industrieländern zu verbreiten gesucht haben. Auch ist in der That unter den betheiligten Fachkreisen diesem Gegenstande grosses Interesse entgegengebracht worden; das neue Verfahren ist in verschiedenen Fabriken eingeführt, in einigen allerdings schon wieder verlassen worden.

Zuerst wäre zu bemerken, dass das Princip jenes Verfahrens, nämlich die Reduktion von Untersalpetersäure durch schweflige Säure zu salpetriger Säure, nicht neu ist. Dasselbe findet sich schon erwähnt in Schwarzenberg's Werk (Bolley, Handb. d. chem. Technologie, 2. Bd, 1. Gruppe, S. 396), und zwar gestützt auf dieselbe, von mir widerlegte, Anschauung von der geringen Verwandtschaft der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure, welche die beiden französischen Techniker auf ihr Verfahren geführt hat. Schon längere Zeit vor Veröffentlichung desselben haben in der That einige deutsche Fabrikanten am Ende des Kammersystems wieder etwas schweflige Säure eingeführt, vermuthlich gerade durch jene Stelle in Schwarzenberg's Werk veranlasst. An der Erfindung von Lasne und Benker ist also nur das neu, dass sie die Einführung von schwefliger Säure und Wasserdampf (ob letzteres wesentlich ist, steht dahin, da ohnehin die Gase meist feucht genug sind) in einem besonderen Apparate und mit speciellen Regulirungsvorrichtungen vornehmen. An sich wäre nach meiner Ansicht diese Verbesserung eine nicht unwichtige, wenn das Verfahren überhaupt brauchbar ist, und ist mithin allerdings patentfähig. Für so unrichtig ich nun nach den obigen Ausführungen die von Schwarzenberg sowohl als von Lasne und Benker gegebene theoretische Begründung halten muss, so ist die Annahme nicht ausgeschlossen, dass die Einführung von schwefliger Säure an jener Stelle aus ganz anderen, bisher übersehenen, Ursachen von Nutzen ist. Ich glaube jedoch kaum, dass dies bei regelmässigem Kammergange und durchaus zweckmässigen Apparaten der Fall ist. Hiergegen spricht schon der Umstand, dass die Fabriken, welche das Verfahren schon früher ausgeübt haben, notorisch keine besseren Erträge aufzuweisen haben, als andere gut geleitete Fabriken. Ich vermuthe, dass die günstigen Erfolge des Lasne und Benker'schen Verfahrens, welches in verschiedenen Fabriken anfänglich beobachtet worden sein

sollen, wesentlich daher stammen, dass man in diesen Fabriken nicht ganz zweckmässige Apparate besass oder auch nicht mit genügender Aufmerksamkeit auf die richtige Mischung der Gase geachtet hatte und erst durch Einführung jenes Verfahrens gezwungen wurde, derselben grössere Aufmerksamkeit zu schenken.

Wenn man z. B. mit einem zu grossen Luftüberschuss arbeitet oder zu geringen Absorptionsraum im Gay-Lussacthurm besitzt oder beides, in welchen Fällen viel salpetrige Gase unabsorbirt fortgehen können, da wird die Einführung von Schwefligsäure vielleicht nützlich gewirkt haben, indem ein Theil des Kammerprocesses sich in den Gay-Lussacthurm verlegte und dadurch zugleich eine gewisse, aber sicher nicht sehr bedeutende, Mehrproduktion von Schwefelsäure erzielt wurde. Bei richtiger Gasmischung, genügendem Kammer- und Gay-Lussacraum wird aber kaum ein Vortheil entstehen. Ja man darf nicht übersehen, dass umgekehrt auch grosse Nachtheile aus dem Lasne-Benker-schen Verfahren entspringen können. Dasselbe verlangt eine unausgesetzte Controle darüber, dass genau so viel Schwefligsäure und Wasserdampf eingeführt werde, um mit N_2O_4 die Nitrosylschwefelsäure zu bilden. Bei schlecht geführten Kammern (und nach meiner Ansicht nur bei solchen) kann allerdings in den Austrittsgasen N_2O_4 vorhanden sein und bis zu dieser Grenze wird jenes Verfahren mindestens unschädlich sein. Wenn aber (und dies kann eintreten, unmittelbar nachdem der controlirende Chemiker sich entfernt hat) Schwefligsäure und Wasser im Ueberschusse sind, so werden diese denitrirend auf die Nitrosylschwefelsäure wirken; es wird die blauviolette Lösung entstehen, welche ich einer unbeständigen, zwischen NO und N_2O_3 stehenden Verbindung zuschreiben zu sollen glaube (diese Berichte XII, 1060) und Stickoxydgas wird in die Luft entweichen. Alsdann wird also erheblicher Verlust an Stickstoffverbindungen eintreten, und es ist mithin bei der Ausführung des Lasne-Benker'schen Verfahrens jedenfalls die grösste Vorsicht und erhöhte Betriebscontrole unbedingt nothwendig, damit dasselbe nicht weit mehr Schaden als Nutzen stiftet. In der Praxis scheint dies meist dadurch vermieden zu werden, dass man die Ausströmungsöffnung für die schweflige Säure und den Wasserdampf sehr klein nimmt (auf einen grossen Gay-Lussacthurm etwa 2 cm), also ein Ueberschuss derselben nicht leicht vorkommen kann.

Es ist übrigens noch eine andere Erklärung für die zu Zeiten günstige Wirkung der schwefligen Säure denkbar. In dem Gay-Lussacthurme ist es kaum möglich, das Gas in so vollständige Berührung mit der Absorptionssäure zu bringen, dass alle Moleküle des schliesslich in grösster Verdünnung befindlichen salpetrigen Gases mit der Säure zusammentreffen. Dies wird um so schwerer sein, je grösser die Weite des Thurmes ist, welche überhaupt öfters zu gross genommen wird. Im letzteren Falle werden nicht unbedeutende Mengen von salpetrigen

Gasen zwischen der heruntertropfenden Säure hindurch entweichen. Wenn aber nun schweflige Säure eingeblasen wird, so muss diese sich natürlich dieselben Kanäle wie die anderen Gase suchen, mischt sich während der Passage durch den Thurm gründlich mit diesen durch und hält diejenigen salpetrigen Verbindungen zurück, welche in diesen Kanälen der Berührung mit der flüssigen Säure entgangen sind. Da stets eine Menge von Sauerstoff im Ueberschusse zugegen ist, so wird nicht nur Untersalpetersäure, sondern auch salpetrige Säure reagiren, nämlich:

$$N_2O_3 + 2O + 2SO_2 + H_2O = 2SO_2(OH)(ONO).$$

So lange also nicht schweflige Säure im Ueberschuss ist, wird kein Stickoxyd entstehen, und kann also auf diesem Wege der Verlust an Stickstoffverbindungen verringert werden. Bei ganz normal gebauten und fungirenden Gay-Lussacthürmen wird aber eine solche Correction gar nicht nöthig sein.

Im Vorstehenden glaube ich gezeigt zu haben, dass Lasne und Benker's Theorie allerdings durchaus falsch ist, dass aber ihr Verfahren aus anderen, als den von ihnen angenommenen Gründen unter Umständen nützlich sein kann.

Zürich, Februar 1882.

---

96. G. Lunge: Ueber die Existenz des Salpetrigsäureanhydrids im Dampfzustande.

(Eingegangen am 2. März.)

Im Anschlusse an vorstehende Abhandlung über das Verhalten der Untersalpetersäure zur Schwefelsäure möchte ich mir erlauben, darauf hinzuweisen, dass darin ein neuer Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht von der Existenz des Moleküles N_2O_3 im Dampfzustande enthalten ist (vergleiche Berichte XII, 357; ausführlich Dingler's Journal CCXXX, S. 63 ff.). O. N. Witt (Berichte XII, 2188) hat zur Widerlegung meiner Ansicht angeführt, dass die sogenannte salpetrige Säure, N_2O_3, sich beim Einleiten in eine Lösung von Anilin und Benzol genau wie ein Gemenge von NO und N_2O_4 verhält, indem Diazobenzolnitrat entsteht und farbloses Stickoxyd entweicht. Ich vermag aber keine grössere Schwierigkeit in der Annahme zu sehen, dass in diesem Falle wirklich existirendes N_2O_3 sich momentan in folgender Weise spaltet:

$$C_6H_5NH_2 + 2N_2O_3 = C_6H_5N_2(NO_3) + 2NO + H_2O,$$

als in der von mir einmal über das anderemal und jetzt von neuem constatirten Thatsache, dass N_2O_4 bei der Berührung mit Schwefelsäure

ebenso momentan in $SO_2(OH)(ONO)$ und Salpetersäure übergeht. In beiden Fällen haben wir Belege für die leichte Verschiebbarkeit der an den Stickstoff gebundenen Sauerstoffatome vor uns. Ich stimme vollkommen mit Witt darin überein, dass Analysen nicht darüber entscheiden können, ob N_2O_3 resp. N_2O_4 als solche im Gaszustande existiren, oder vielmehr nur Gemenge sind, welche z. B. im Contact mit Schwefelsäure augenblicklich zerlegt werden; aber ich kann nicht umhin, diese Ansicht auch auf die von ihm beobachtete Reaktion gegen Anilin auszudehnen. Wenn die Versuche nicht weiter gingen, so würde die Frage noch ganz offen sein, ob N_2O_3 im Gaszustande existirt oder nicht. Ich habe aber schon längst nicht nur darauf hingewiesen, dass in einer arbeitenden Schwefelsäurekammer oder wenigstens den Austrittsgasen daraus wesentlich N_2O_3 als solches anzunehmen ist, sondern habe durch eine grössere Reihe von Versuchen, welche a. a. O. ausführlich beschrieben sind, positiv nachgewiesen, dass N_2O_3 als solches im Dampfzustande wirklich existiren muss, weil, wenn es nur ein Gemenge von NO und N_2O_4 wäre, es durch Sauerstoffüberschuss vollständig in N_2O_4 übergehen müsste, was aber weder bei enormem Sauerstoffüberschusse, noch bei irgend einer Temperatur zwischen 4° und 153° eintritt. Diesen, von mir allein als entscheidend hingestellten, Beweis hat Witt in seiner Mittheilung nicht einmal berührt, und da auch sonst seither keine Anfechtung desselben geschehen ist, so glaube ich es noch immer als feststehende Thatsache ansehen zu müssen, dass das Salpetrigsäureanhydrid auch im Dampfzustande existirt.

Zürich, Februar 1882.

---

97. Richard Meyer und Erwin Müller: Zur Constitution der Cuminsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. März.)

Während die Constitution des Cymols jetzt wohl nicht mehr bezweifelt werden kann, seitdem sowohl dieser Kohlenstoff selbst, als auch sein Isomeres in der Parareihe synthetisch dargestellt worden ist, sind über die Constitution der Cuminsäure in letzter Zeit mehrfache Zweifel geäussert worden. Ihre Verknüpfung einerseits mit dem Isopropylbenzol (Cumol), andererseits mit dem normalen *p*-Propyltoluol (Cymol) beweist, dass hier moleculare Umlagerungen im Spiele sind, und dieser Umstand liess die Frage nach der Natur der in der Cuminsäure enthaltenen Propylgruppe bisher noch nicht zu einer befriedigenden

Lösung kommen. Die Entdeckung einer isomeren Propylbenzoësäure, welche durch Oxydation des Paradipropylbenzols und des Parapropylisopropylbenzols erhalten worden ist[1]), wäre vielleicht geeignet, diesen Zweifeln ein Ende zu machen, wenn nicht die, allerdings wenig wahrscheinliche Möglichkeit bliebe, auch bei der Bildung dieser Verbindung eine molekulare Umlagerung anzunehmen[2]).

Die endgültige Lösung der Frage wäre wohl am besten herbeizuführen, wenn es gelänge sowohl Cuminsäure, als die isomere Parasäure womöglich auf dem gleichen Wege synthetisch zu erhalten. Wir haben uns die Bearbeitung dieses Problems zur Aufgabe gestellt, und versuchten unser Ziel mit Hülfe der Kekulé'schen Reaktion zu erreichen, also die Gleichung

$$C_6H_4\begin{cases}Br\\C_3H_7\end{cases} + CO_2 + Na_2 = NaBr + C_6H_4\begin{cases}CO_2Na\\C_3H_7\end{cases}$$

zu verwirklichen. Das für die Synthese der Cuminsäure erforderliche Parabromcumol ist bekannt; ja nach den bisher vorliegenden Erfahrungen soll es sich bei der Bromirung des Cumols ausschliesslich ohne irgend wie grössere Mengen von Isomeren bilden, falls man gewisse Vorsichtsmaassregeln innehält. Insbesondere ist die gleichzeitige Bildung von Ortho- und Metabromcumol nicht beobachtet worden[3]). Das Parabrompropylbenzol war dagegen erst neu darzustellen. Wir haben deshalb zuerst die Synthese der Cuminsäure in Angriff genommen und erlauben uns im folgenden kurz die Resultate unserer Versuche mitzutheilen.

Cuminsäure wurde in gewohnter Weise durch Destillation mit Kalk in Cumol verwandelt, und dieses genau nach der Vorschrift von Jacobsen bromirt. Die erhaltene Bromverbindung wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali von kleinen Mengen gleichzeitig gebildeter Additionsprodukte befreit, darauf durch Destilliren im Wasserdampfstrome und Rektificiren gereinigt. Sie wurde nun mit einem grossen Ueberschuss von Benzol vermischt, Natrium in dünnen Scheiben hinzugefügt (etwa $1^1/_2$ der theoretischen Menge) und dann während 48 Stunden ein Strom feuchter Kohlensäure durch die im Wasserbade erwärmte Mischung geleitet. Nach dieser Zeit hatte sich eine reichliche Menge eines festen Körpers gebildet, während das metallische

---

[1]) Paternò und Spica, diese Berichte X, 1746; H. Körner, ebendas. XI, 1866.

[2]) Ich habe die Gründe, welche mir gegen diese Ansicht zu sprechen scheinen, in einer grösseren an die Redaktion von Liebig's Annalen eingesandten Abhandlung gelegentlich näher erörtert. R. M.

[3]) Meusel, Zeitschr. f. Chem. 1867, 322; O. Jacobsen, diese Berichte XII, 430.

Natrium fast gänzlich verschwunden war. Nach Entfernung des kleinen Restes noch vorhandenen Metalles wurde die Masse mit Wasser behandelt, welches ziemlich viel kohlensaures Natrium aufnahm, ausserdem aber auch das Natriumsalz einer aromatischen Säure, welche beim Ansäuern der alkalischen Lösung als voluminöser Niederschlag ausfiel. Die Säure erwies sich als sehr schwer löslich in Wasser und zeigte ganz den Habitus der Cuminsäure. Sie wurde in das Baryumsalz übergeführt, welches in Löslichkeit und Aussehen vollkommen dem cuminsauren Baryum glich. Von letzterem wurden zwei verschiedene Krystallisationen analysirt, und genau die für cuminsaures Baryum berechnete Zahl gefunden; auch die Elementaranalyse der aus dem krystallisirten Baryumsalz abgeschiedenen Säure ergab die Zusammensetzung der Cuminsäure. Eine sichere Entscheidung, ob wir Cuminsäure oder ihr Isomer aus der Parareihe in Händen hatten, konnte indessen erst der Schmelzpunkt geben. Cuminsäure schmilzt bei 114—115°, die isomere Parapropylbenzoësäure bei 140°; der Schmelzpunkt unserer synthetischen Säure lag bei 110°. Wir zweifelten daher nicht an ihrer Identität mit Cuminsäure und schrieben die geringe Abweichung des Schmelzpunktes einer fremden Beimengung zu, welche zu geringfügig sein musste, um sich durch die Analyse zu erkennen zu geben.[1]) Allein alle Versuche, den Schmelzpunkt durch Reinigungsoperationen zu erhöhen, waren fruchtlos. Wir sublimirten die Säure, wir destillirten sie mit Wasserdampf, krystallisirten sie theils im freien Zustande, theils in Form von Salzen — der Schmelzpunkt blieb 110°. Besonders auffallend erschien es uns, dass die ersten und die letzten Antheile, welche bei der Destillation im Dampfstrome übergingen, ganz gleich bei 110° schmolzen, was kaum mit der Annahme einer fremden Beimengung vereinbar ist.

Wir sind für den Augenblick nicht im Stande, die Ursache anzugeben, welche den abnormen Schmelzpunkt der synthetischen Cuminsäure bedingt und wollen jetzt auch keine Vermuthungen über dieselbe aussprechen. Wir werden den Versuch sogleich in grösserem Maassstabe wiederholen, während wir gleichzeitig die Synthese der isomeren normalen Propylbenzoësäure in Gang gesetzt haben, und hoffen bald über das Ergebniss dieser Versuche berichten zu können.

---

[1]) Dieselbe könnte auch eine isomere Orthoverbindung sein, herrührend von einer kleinen Menge Orthobromcumol in der angewandten Bromverbindung und würde dann selbstverständlich keinen Einfluss auf die Analyse haben.

Chur. Chem. Laborat. der Cantonschule, den 27. Februar 1882.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

98. Jul. Philipp: Ueber Wolframbronzen.

(Eingegangen am 2. März.)

Woehler[1]) erhielt durch Erhitzen von saurem Natriumwolframiat in getrocknetem Wasserstoffgase einen krystallisirten Körper von goldgelber Farbe, welchen er den damals herrschenden Anschauungen gemäss als eine salzartige Verbindung von Wolframoxyd und Natron betrachtete; aus der Bestimmung des Wolframs (es wurden 92.4 pCt. WO_3 gefunden; zwei Natronbestimmungen ergaben 10.6 und 8.8 pCt.) leitete er die Formel $2WO_2 + Na_2O$ her. Malaguti[2]) fand WO_3 = 93.15 pCt., Na_2O = 8.06 pCt. Aus diesen Zahlen, sowie aus dem Gewichtsverlust, welchen saures Natriumwolframiat durch Erhitzen im Wasserstoff erleidet, folgerte derselbe die seither angenommene Formel $Na_2W_3O_9 = Na_2WO_4 + W_2O_5$. Malaguti giebt nicht die Farbe der von ihm untersuchten Wolframbronze an, erwähnt jedoch, dass dieselbe in ihren Eigenschaften der Beschreibung, welche Woehler von diesem Körper giebt, vollkommen entspreche, so dass wohl anzunehmen ist, dass auch er goldgelbe Bronze untersucht hat. Wright[3]) suchte auf Veranlassung *Woehler's* neue Methoden zur Darstellung des interessanten Körpers auf; er fand, dass derselbe mit grosser Leichtigkeit erhalten werde durch allmähliches Hineinwerfen von metallischem Zinn in geschmolzenes saures Natriumwolframiat. Der Wolframsäuregehalt der auf diese Weise dargestellten goldfarbigen Würfel betrug, wie es die von Malaguti aufgestellte Formel annähernd verlangt, 93.55 pCt. und 93.61 pCt. Zettnow[4]) erhielt rothe Würfel, welche beim Glühen gelb wurden, giebt aber deren Zusammensetzung nicht an. Scheibler[5]) stellte endlich durch Electrolyse des geschmolzenen sauren Natriumwolframiates eine neue, hierher gehörende Verbindung, eine blaue Wolframbronze dar, welcher er auf Grund der Analysen (WO_3 = 96.08 und 96.95 pCt., Na_2O = 4.93 und 4.85 pCt.) die Formel $Na_2WO_4 + 2W_2O_5$ gab.

In Gemeinschaft mit P. Schwebel[6]) fand ich, dass die sonst Säuren und Alkalien gegenüber ungemein widerstandsfähige gelbe Wolframbronze sofort Zersetzung erleidet, wenn sie im fein gepulverten Zustande mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt wird; es scheidet sich metallisches Silber aus, während Natriumwolframiat in Lösung geht. Da die Menge des ausgeschiedenen Silbers ein Aequivalent ist

---

[1]) Poggendorff's Ann. II, 350.
[2]) Ann. de chim. et de phys. Sér. II, LX, 284.
[3]) Liebig's Ann. LXXIX, 221.
[4]) Poggendorff's Ann. CXXX, 261.
[5]) Journ. f. pr. Chemie LXXXIII, 321.
[6]) Diese Berichte XII, 2234.

für die Sauerstoffmenge, deren die Verbindung zur vollständigen Oxydation bedarf, so war durch diese Reaktion ein äusserst empfindliches, zur genaueren Untersuchung der Zusammensetzung der Bronzen geeignetes Mittel gegeben. Zwei schöne, goldgelbe Präparate schieden ca. 40 pCt. Silber aus, während der von Malaguti aufgestellten Formel $Na_2W_3O_9$ nur 29.11 pCt. entsprechen; auch die Mengen der durch Analyse gefundenen Wolframsäure und des Natrons zeugten für die Unrichtigkeit dieser Formel. Wir glaubten, für die gelbe Bronze die wenn auch nicht ganz mit den von uns gefundenen Zahlen übereinstimmende Formel $NaWO_3$ aufstellen zu müssen.

Bei der wiederholten Darstellung der Wolframbronze nach der Wright'schen Methode wurden später häufig verschiedenfarbige, insbesondere rothgelbe (tombakfarbige) und prachtvoll purpurrothe Präparate erhalten. Die leichte Zersetzbarkeit durch ammoniakalische Silberlösung war allen gemein und die Untersuchung ergab, je nach der Farbe der Bronze, für die ausgeschiedenen Silbermengen sehr bedeutende Differenzen. Es war mithin der Nachweis geliefert, dass mehrere ähnliche Verbindungen von verschiedenartiger Zusammensetzung existirten, welche eine genauere Untersuchung erforderlich machten. Derselben stellten sich jedoch bedeutende Schwierigkeiten in den Weg; die angewandten Trennungsmethoden für Wolframsäure und Natron gaben für den vorliegenden Zweck nicht immer befriedigende Resultate, vor allem aber musste die Darstellung der einzelnen Bronzen im reinen Zustande erst zum Gegenstande besonderer Versuche gemacht werden. Wohl gelingt es, alle fremdartigen Beimengungen, Natriumwolframiate, Wolframoxyde u. a. zu entfernen, der Umstand jedoch, dass in den meisten Fällen Gemenge verschiedenartiger Bronzen erhalten werden, dass sogar scheinbar homogene, gleichfarbige Präparate in grösseren Krystallen häufig ihre Farbe nur einem dünnen Ueberzuge verdankten, während der innere Kern, die Hauptmasse, andersfarbig war, erhöhte die Schwierigkeit der Untersuchung und gab, insbesondere am Anfange derselben, als die zu berücksichtigenden Verhältnisse noch nicht mit genügender Klarheit übersehen werden konnten, zu mannichfachen Irrthümern Anlass.

Methoden der Analyse.

Behufs Ermittelung der Menge des Silbers, welches aus ammoniakalischer Silberlösung ausgeschieden wird, wurde das fein geriebene Pulver mit letzterer kurze Zeit in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt. Das resultirende Silber hat in Folge seiner feinen Zertheilung die Eigenschaft, leicht durch das Filtrum zu gehen; es wird dies verhindert, wenn man sich zum Auswaschen einer sehr verdünnten Lösung von Ammoniumnitrat mit schwachem Ammoniaküberschuss bedient. Das Silber wurde nach dem Glühen gewogen und alsdann in

Salpetersäure gelöst; es bleibt hierbei stets ein Rückstand (Wolframsäure), welcher nach dem Erwärmen der Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe besitzt und von der Menge des Silbers in Abzug gebracht wird. P. Schwebel und ich theilten bereits früher mit, dass es nicht gelang, das Silber in einem derartigen Zustande der Reinheit zu erlangen, dass es in Salpetersäure ohne Rückstand löslich wäre. Trotz vielfacher Aenderung der Versuchsbedingungen ist es mir nur geglückt, die Menge des Rückstandes zu verringern, nicht aber ihn ganz zu beseitigen. Veranlasst wird derselbe wohl durch eine Beimengung von schwer löslichem Ammonium- resp. Natriumammoniumwolframiate, dessen Menge verringert wird, wenn die Flüssigkeit möglichst heiss filtrirt und das in der Schale zurückbleibende Silber noch einmal mit verdünntem Ammoniak erwärmt wird. Es blieben nach Auflösung des Silbers im Durchschnitt ca. 1 pCt. (von der angewandten Bronze) Wolframsäure, und zwar in der Mehrzahl der Fälle weniger als dieses zurück; der hierdurch möglicherweise verursachte kleine Fehler ist jedoch in Anbetracht der ungemein grossen Empfindlichkeit der Reaktion (216 Ag = 16 O) ohne jeden bemerkenswerthen Einfluss auf das Resultat.

Es lag nahe, das Filtrat vom Silber, welches neben überschüssigem Silber die Wolframsäure und das Natron enthält, zur Bestimmung der letzteren zu benutzen. In Folge der Anwesenheit des Silbers sind jedoch die üblichen Trennungsmethoden nicht ohne Weiteres zu verwenden. Zu befriedigenden Resultaten führt folgendes Verfahren: Das feine Pulver der Wolframbronze wird durch einen sehr grossen Ueberschuss von ammoniakalischer Silberlösung (auf 1 g Substanz wurden im Durchschnitt 2—2.5 g. $AgNO_3$ angewandt) zersetzt. Erhitzt man alsdann das Filtrat, nachdem der grösste Theil des Ammoniaks durch Abdampfen verjagt und eine genügend grosse Menge Salpetersäure hinzugefügt worden, zum Kochen, so wird fast die gesammte Menge der Wolframsäure ausgeschieden. Versäumt man die erwähnte Vorsichtsmaassregel, wird eine kleinere Menge Silberlösung zur Zersetzung benutzt, so ist vollständige Trennung der Wolframsäure vom Natron durch Salpetersäure unmöglich. Filtrirt man die Wolframsäure bald, nachdem sie durch Kochen gelb geworden, so hält sie häufig kleine Mengen von Silber zurück, welche ihr nach dem Glühen durch Kochen mit Salpetersäure entzogen werden können. Lässt man jedoch die Flüssigkeit vor der Filtration längere Zeit (ca. 12 Stunden) stehen, so ist die Wolframsäure nach dem Glühen frei von Silber. Die abfiltrirte Wolframsäure wird mit verdünnter Salpetersäure (Gemenge von gleichen Volumen Salpersäure von 1.2 Volumengewicht und Wasser) ausgewaschen und das Filtrat, nachdem das Silber durch Salzsäure ausgefällt worden, zur Trockniss verdampft. Wird die trockene Masse mit Ammoniak

befeuchtet und der Ueberschuss desselben wieder verdunstet, so bleibt nach dem Erhitzen mit Salzsäure noch eine kleine Menge Wolframsäure, einige Milligramme, zurück. Die schliessliche Bestimmung des Natrons in Form von Chlornatrium verursacht keine Schwierigkeit.

Dieses Verfahren wurde bei der Mehrzahl der Analysen zur Anwendung gebracht; es hat immerhin den Uebelstand, dass die Wolframsäure in drei verschiedenen Mengen zur Abscheidung und Wägung gelangt, andererseits aber den Vortheil, dass die ganze Analyse mit ein und derselben Menge Substanz ausgeführt werden kann. Ist genügend Material vorhanden, so empfiehlt es sich jedoch, die Bestimmung des Silbers einerseits, die der Wolframsäure und des Natrons andererseits in gesonderten Mengen auszuführen; für letzteren Zweck eignet sich vortrefflich das von Woehler angegebene Verfahren, nach welchem die Bronze mit Schwefel im bedeckten Tiegel geschmolzen und die resultirende grauschwarze Masse durch Erhitzen mit Königswasser zersetzt wird. Die ausgeschiedene, schön gelbe, leicht zu filtrirende und auszuwaschende Wolframsäure wurde, ohne die Flüssigkeit zur Trockniss abzudampfen, direkt filtrirt und mit Salpetersäure von oben angegebener Concentration ausgewaschen. Das Filtrat enthält alsdann keine oder doch nur äusserst geringe Spuren von Wolframsäure; im letzteren Falle werden dieselben während des Verdampfens der sehr sauren Flüssigkeit ausgeschieden.

Die blaue Bronze muss mit ammoniakalischer Silberlösung im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 120° erhitzt werden; in offenen Gefässen ist die Zersetzung unvollständig. Für die Bestimmung des Wolframs und Natriums in der blauen Bronze ist, entgegen der Angabe von Scheibler, die Woehler'sche Methode gleichfalls vortrefflich zu verwenden; nur ist es nöthig, das feine Pulver mit Schwefel mehrere (7—8) Mal im bedeckten Tiegel zu schmelzen und jedesmal den überschüssigen Schwefel durch Erhitzen zu verjagen. Die entstandene Schwefelverbindung wird alsdann leicht und in kurzer Zeit durch Königswasser oxydirt. Auch das von Scheibler angewandte Verfahren (Schmelzen mit Aetzbaryt) giebt gute Resultate, ist aber umständlicher und in Folge der Nothwendigkeit, grössere Mengen von Baryumsulfat auszuwaschen, langwieriger.

Darstellung der Bronzen mittelst Zinn.

Nach der von Wright angegebenen Methode wurden 4 Arten von Wolframbronzen erhalten, welche sich durch goldgelbe, rothgelbe, purpurrothe und blaue Farbe unterscheiden. Die ersten beiden krystallisiren stets in würfelähnlichen Formen, die rothe Verbindung wurde theils in Würfeln, theils in formlosen Stücken, die blaue endlich in Krystallen von prismatischer Form erhalten. Unter sonst gleichen

Bedingungen werden aus säureärmeren Gemischen die ersteren Bronzen, aus säurereicheren die letzteren erhalten. Jedoch hängt dies nicht allein von der Zusammensetzung des angewandten Natriumwolframiates, sondern auch von der Menge des Zinns und der Zeitdauer des Schmelzens ab, so dass aus sehr sauren Gemischen bei Anwendung von sehr viel Zinn und längerer Einwirkung derselben Bronzen von gelber Farbe, sowie andererseits aus weniger saurem Salze durch wenig Zinn und nur kurze Zeit unterhaltenes Schmelzen solche von rother, selbst blauer Farbe erhalten werden können. Dieses Zusammenwirken verschiedener Faktoren ist die Ursache, dass sich in den meisten Fällen Gemenge mehrerer der oben erwähnten Verbindungen bilden und dass zur Darstellung homogener reiner Präparate die Innehaltung ganz bestimmter Verhältnisse und Versuchsbedingungen erforderlich ist.

Die gelben Bronzen lassen sich am leichtesten rein und in schönen grossen Krystallen erhalten; sie bilden sich stets, wenn ein Gemisch von 2 Molekülen normalen Natriumwolframiats und 1 Molekül Wolframsäureanhydrid (also ein Gemisch, welches auf 2 Moleküle Na_2O 3 Moleküle WO_3 enthält) zum Schmelzen erhitzt, das Zinn (am besten in Form von Stanniol) allmählich hinzugefügt und das Ganze längere Zeit (1—2 Stunden) in ruhigem Fluss erhalten wird. Bei wiederholten Versuchen wurden 60 bis 80 g jenes $1\frac{1}{2}$fach sauren Wolframiats und 30 g Stanniol angewandt. Es resultirten Krystalle, welche im Verhältniss zu der geringen Menge der angewandten Materialien eine bedeutende Grösse (Würfel von mehr als $\frac{1}{2}$ cm Kantenlänge) besassen. Durch Auskochen der Schmelze mit Wasser lösten sich die grösseren Krystalle ohne Weiteres los, während die kleineren in üblicher Weise durch successives Auskochen mit concentrirter Salzsäure und verdünnter Natronlauge gewonnen und gereinigt wurden. Je nach Umständen wurden auf diese Weise gelbe oder rothgelbe Krystalle erhalten; es ist mir nicht möglich gewesen, die näheren Bedingungen, unter welchen die eine oder andere Art der Bronzen erzeugt wird, festzustellen. Jedenfalls ist die Temperatur und Zeitdauer von wesentlichem Einfluss, aber auch durch das wiederholte Auskochen mit Säure und Natron scheinen besonders die kleineren Krystalle nach der einen oder anderen Richtung hin, Veränderung zu erleiden. Die grösseren Krystalle von scheinbar reingelber Farbe verdankten dieselbe häufig nur einem dünnen Ueberzuge, der durch wiederholtes Auskochen mittelst Salzsäure und Aetznatron entfernt werden konnte; der innere zurückbleibende Kern besass eine rothgelbe Farbe.

Das feine Pulver dieser Bronzen ist hellbraun gefärbt und giebt in Wasser aufgerührt eine Flüssigkeit, welche das Licht mit schön blauer Farbe durchscheinen lässt.

	Gelbe Bronze				Rothgelbe Bronze				
Ag	35.17	35.2	36.1	35.95	33.86	34.44	34.84	34.73	34.97
WO_3	—	92.19	—	—	—	—	—	92.76	92.62
Na_2O	—	10.65	9.89	—	10.2	—	—	10.13	10.22

Die diesen Zahlen entsprechenden Formeln liegen in der Mitte zwischen $Na_2W_2O_6$ und $Na_2W_3O_9$. Die Formel $Na_5W_6O_{18}$ ($= 3NaWO_3 + Na_2W_3O_9$) verlangt: Ag = 35.83 WO_3 = 92.37 Na_2O = 10.29; die Formel $Na_4W_5O_{15}$ ($= Na_2W_2O_6 + Na_2W_3O_9$) verlangt Ag = 34.5 WO_3 = 92.65 und Na_2O = 9.9; erstere drückt die Zusammensetzung der gelben, letztere die der rothgelben Bronze aus.

In Anbetracht der grossen Aehnlichkeit, welche beide Verbindungen in der Farbe sowohl, wie Zusammensetzung zeigen, dürften die mitgetheilten analytischen Daten vielleicht nicht genügend zur Aufstellung zweier verschiedener Formeln erscheinen; die Annahme, dass es sich hier um ein und dieselbe Verbindung handle, welche die verschiedenartige Färbung irgend welcher Zufälligkeit verdankt, erscheint im ersten Augenblick naheliegend. Wenn auch in der That auf die mitgetheilten Werthe für Wolframsäure und Natron wenig Gewicht zur Entscheidung der Frage zu legen ist, da es fraglich ist, ob die angewandten Methoden mit genügender Schärfe die nur wenig von einander abweichende Zusammensetzung der beiden Formeln entsprechenden Verbindungen zu constatiren erlauben, so zwingen doch die gefundenen Werthe für die Menge des ausgeschiedenen Silbers zur Auseinanderhaltung der erwähnten Formeln. Die Bestimmung des Silbers ist so einfach, die beiden Verbindungen entsprechenden Silbermengen sind so verschieden, dass Beobachtungsfehler hier ausgeschlossen erscheinen. Die Erwägung nun, dass der verschiedenen Farbennüance stets verschiedene Mengen ausgeschiedenen Silbers entsprechen, dass die Mehrzahl der mittelst Zinn aus dem Gemisch $2Na_2WO_4 + WO_3$ dargestellten Bronzen die charakteristische rothgelbe Farbe (der Formel $Na_4W_5O_{15}$ entsprechend) zeigt und dass endlich die Verbindung $Na_5W_6O_{18}$ auch als Anfangsglied in der Reihe der durch Wasserstoff dargestellten Bronzen auftritt, lässt die Aufstellung verschiedener Formeln für die gelbe und rothgelbe Verbindung gerechtfertigt erscheinen.

Hierher gehören nun jedenfalls auch die früher von Schwebel und mir untersuchten Bronzen. Das Verhältniss von Wolfram zu Natrium ist nicht, wie wir damals glaubten annehmen zu müssen, 1 : 1, sondern wie 5 : 6 zu setzen. Eine genauere Besichtigung der Krystalle zeigte, dass viele derselben Einschlüsse von kleinen schwarzen Partikelchen enthielten, welche wahrscheinlich aus metallischem Wolfram bestehen. Da metallisches Wolfram gleichfalls ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt und da ein Atom Wolfram 6 Atomen Silber entspricht, so ist der damals

gefundene Ueberschuss an Silber durch kleine Beimengung von metallischem Wolfram leicht erklärt. Die eine der damals untersuchten Bronzen ergab, nachdem die verdächtigen Partikeln möglichst ausgesucht worden, 37.83 pCt. Silber. Von den zahlreichen gelben Bronzen, welche ich später darstellte, schied keine mehr als ca. 36 pCt. Silber aus, so dass eine Verbindung von der Zusammensetzung $NaWO_3$ (welche 42.35 pCt. Silber erfordern würde) nicht zu existiren scheint.

Auch durch Schmelzen eines Gemisches von 1 Molekül Na_2WO_4 und 1 Molekül WO_3 mit Zinn während sehr langer Zeit (es wurden 100 g des Gemisches mit 30 g Stanniol 3 Stunden lang in ruhigem Fluss erhalten) wurden sehr grosse Krystalle von rothgelber Bronze mit gelbem Ueberzug erhalten.

Rothe Bronze. Werden saurere Salze, als diejenigen, welche zur Darstellung der gelben Verbindungen benutzt wurden, insbesondere Gemische, welche auf 2 Moleküle Na_2O 5 oder 6 Moleküle WO_3 enthalten, mit Zinn geschmolzen, so erhält man vorzugsweise eine prachtvoll purpurroth gefärbte Bronze, welche je nach der Menge des angewandten Zinns, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur mit gelber oder blauer Bronze gemischt ist. Fast rein, ohne bemerkbare Beimengung anders gefärbter Verbindungen, wurde dieselbe bei Anwendung folgender Gemische gewonnen, welche $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf dem Gebläse in möglichst ruhigem Flusse erhalten wurden:

I. 12.6 Na_2CO_3 wurden mit 68.9 g WO_3 ($2Na_2O + 5WO_3$) zusammengeschmolzen und 20 g Stanniol hinzugefügt.

II. 10.9 g Na_2CO_3 wurden mit 71.7 g ($2Na_2O + 6WO_3$) zusammengeschmolzen und 20 g Stanniol hinzugefügt.

Das feine Pulver der rothen Bronze ist schön roth gefärbt und giebt, in Wasser aufgerührt, eine Flüssigkeit, welche das Licht mit grüner Farbe durchscheinen lässt. Die Untersuchung ergab:

	I	II	III	IV	V
Ag	29.15	29.01	29.04	30.43	28.11
WO_3	94.03	93.28	—	93.96	93.79
Na_2O	9.02	8.65	—	8.55	8.05

Es berechnet sich hieraus die Formel $Na_2W_3O_9$, welche erfordert Ag = 29.11 WO_3 = 93,8 pCt Na_2O = 8.36. Der rothen Bronze kommt demnach die Formel zu, welche man bisher nach Malaguti's Vorgang der gelben gegeben hatte.

Blaue Bronze. Schmilzt man noch saurere Gemische, welche auf 1 Molekül Na_2O mehr als 3 Moleküle WO_3 enthalten, mit Zinn kurze Zeit zusammen, so erhält man nach wiederholtem abwechselndem Auskochen der Masse mit Salzsäure und verdünntem Natron (zuletzt, wenn die Hauptmasse des Natriumwolframiates zersetzt ist, wendet man zweck-

mässig kohlensaures Natron an, da Aetznatron nach längerer Zeit zersetzend auf die blaue Bronze einwirkt) grosse Massen einer schön blauen Verbindung in prismatischen Krystallen, welche jedoch in den meisten Fällen mit rothen und gelben Würfeln untermischt sind. Die Analyse einer so dargestellten blauen Bronze, welche nur äusserst kleine Beimengungen von rothen Krystallen enthielt, ergab: Ag = 18.11, WO_3 = 96.43, Na_2O = 5.41. Die hieraus berechnete Formel $Na_2W_5O_{15}$ verlangt Ag = 17.91, WO_3 = 96.19, Na_2O = 5.14. Diese Verbindung ist jedenfalls identisch mit derjenigen, welche Scheibler durch Elektrolyse des sauren Natriumwolframiates dargestellt und welcher derselbe die Formel $Na_2WO_4 + 2W_2O_5$ gegeben hat; die letztere würde jedoch 36.3 pCt. Silber erfordern.

Eine durch Elektrolyse dargestellte kleine Menge der blauen Bronze ergab bei der Untersuchung: Ag = 16.3, WO_3 = 96.43, Na_2O = 4.87, mithin Zahlen, welche gleichfalls der Formel $Na_2W_5O_{15}$ annähernd entsprechen. Uebrigens lassen sich sämmtliche, durch Zinn dargesellte Bronzen auch durch Elektrolyse der geschmolzenen, sauren Natriumwolframiate erhalten. Sehr saure Gemische ergaben die blaue, weniger saure die gelbe und rothe Bronze. Doch ist in allen Fällen die Ausbeute so gering, dass die Darstellung nach dieser Methode wenig vortheilhaft erscheint.

Das Volumgewicht aller, mittelst Zinn dargestellter, Bronzen variirt bei 16—18° C. zwischen 7.2 und 7.3.

Darstellung der Wolframbronzen durch Reduktion saurer Natriumwolframiate mittelst Wasserstoff.

Diese ursprünglich von Wöhler angewandte Methode giebt bedeutend grössere Ausbeute als die Reduction durch Zinn; man erhält jedoch selbstverständlich die Bronzen nicht in so grossen und schönen Krystallen wie nach letzterer Methode. Auch durch Reduktion mittelst Wasserstoff lassen sich fast sämmtliche, mittelst Zinn dargestellte Verbindungen, besonders leicht die gelbe und rothe, erhalten. Unter sonst gleichen Bedingungen hängt die Natur der zu erwartenden Bronze von der grösseren oder geringeren Acidität des Natriumwolframiates ab, so dass aus saurem Salze die rothe, aus weniger saurem die gelbe Bronze erhalten wird. Ausser der sauren Natur des Salzes ist jedoch auch die Temperatur und Dauer der Einwirkung von wesentlichem Einfluss, zumal die erzeugten Verbindungen bei höherer Temperatur durch Wasserstoff unter Abscheidung von Wolframoxyden zersetzt zu werden scheinen. Jedes saure Natriumwolframiat, im Wasserstoffstrom erhitzt, wird zunächst bei schwacher Erwärmung blau, dann roth, und bei höherer Temperatur gelb; wird die Hitze noch weiter gesteigert, so schwärzt sich die Masse durch ausgeschiedenes, metallisches Wolfram.

Die Blaufärbung bei niederer Temperatur ist jedoch nur vorübergehend, so dass dieses Verfahren zur Darstellung der blauen Bronze nicht anwendbar ist, während es sich vortrefflich zur Erzeugung der gelben und rothen Verbindung eignet. Der mit der Temperatur wechselnde Einfluss des Wasserstoffs gestattet leider nicht, wie anfangs vermuthet wurde, die Vorgänge bei der Reduktion quantitativ zu verfolgen; der Gewichtsverlust, welchen ein saures Natriumwolframiat beim Erhitzen in Wasserstoff erleidet, ist je nach der angewandten Temperatur ein verschiedener.

Das Gemisch $2Na_2WO_4 + WO_3$ eignet sich wegen zu leichter Schmelzbarkeit nicht zur Darstellung von Bronzen; auf der Oberfläche der flüssigen Masse bildet sich ein schwimmendes Häutchen der goldgelben Verbindung, welches die Einwirkung des Wasserstoffs auf das übrige Wolframiat verhindert.

Aus dem Gemisch $Na_2WO_4 + WO_3$ kann sowohl die rothe wie gelbe Bronze erhalten werden. Lässt man das Gas nur kurze Zeit bei möglichst geringer Hitze einwirken, so bleibt, wenn die Masse nach einander mit Wasser, Salzsäure und Natriumcarbonat ausgekocht wird, purpurrothe Bronze von derselben Zusammensetzung wie die vermittelst Zinn dargestellte zurück. Immerhin ist es schwierig, die Temperatur und Dauer der Einwirkung zur Erzeugung dieser Verbindung passend zu reguliren. Dagegen bietet die Darstellung der goldgelben Bronze mittelst des Salzes $Na_2W_2O_7$ keine Schwierigkeit; es ist für diesen Zweck nothwendig, die Temperatur bis zur schwachen Rothgluth zu steigern und die Dauer der Einwirkung möglichst lange auszudehnen. Zweckmässig ist es, die Operation nach einiger Zeit, wenn keine Wasserbildung mehr wahrnehmbar ist, zu unterbrechen, die Masse (es wurden zu jedem Versuche 15—20 g $Na_2W_2O_7$ verwandt) herauszunehmen, zu zerreiben und alsdann noch einmal längere Zeit der Einwirkung des Wasserstoffs bei schwacher Rothgluth auszusetzen. Verfährt man auf diese Weise, so erhält man nach dem Auskochen mit Wasser (wodurch ziemlich viel Na_2WO_4 ausgezogen wird), Salzsäure und Natriumcarbonat eine prachtvoll goldgelb gefärbte Bronze von der Zusammensetzung der mit Zinn dargestellten.

	I	II	III	IV	V	VI
Ag	35.44	36.72	36.22	36.04	—	—
WO_3	—	91.92	91.71	92.5	92.11	92.21
Na_2O	10.77	10.88	10.83	—	10.39	10.19

Vier anderweitige Bestimmungen des Silbers ergaben 35.5, 35.79, 35.83 und 35.95 pCt. Die Formel der Verbindung ist mithin $Na_6W_6O_{18}$. Die Bildung derselben aus $Na_2W_2O_7$ und Wasserstoff ist in folgender Weise zu erklären: Zunächst geht die Zersetzung nach der Gleichung $2Na_2W_2O_7 + 2H = Na_2W_3O_9 + Na_2WO_4 + H_2O$ vor sich; unter-

bricht man die Operation im richtigen Augenblick, so wird rothe Bronze erhalten. Bei längerer Einwirkung dagegen, insbesondere bei stärkerer Hitze, wirkt jedoch das gleichzeitig gebildete, normale Natriumwolframiat auf die rothe Verbindung $Na_2W_3O_9$, derselben Wolframsäure entziehend (siehe später), ein, und es entsteht gelbe Bronze.

Auch aus dem sauren Natriumwolframiate, $Na_{10}W_{12}O_{41}$, kann sowohl rothe wie gelbe Bronze erhalten werden; erstere bildet sich wiederum, wenn die Masse nur kurze Zeit bei mässiger Hitze der Einwirkung des Gases ausgesetzt, letztere, wenn die Reduktion bei schwacher Rothgluth bis zu Ende geführt wird. Ist die Operation in letzterem Falle richtig geleitet worden, so werden aus der erkalteten Masse durch Wasser nur unbedeutende Mengen von normalem Natriumwolframiat ausgezogen, so dass die Bildung der gelben Bronze glatt nach der Gleichung $Na_{10}W_{12}O_{41} - 5H = 2Na_5W_6O_{18}$ ($Na_{10}W_{12}O_{36}$?) stattzufinden scheint. Die Zusammensetzung $Na_5W_6O_{18}$ kommt jedenfalls auch der von Wöhler dargestellten goldgefärbten Bronze zu; Darstellung sowohl wie Eigenschaften, insbesondere die von demselben mitgetheilten analytischen Bestimmungen ($WO_3 = 92.4$. $Na_2O = 10.6$) bestätigen diese Ansicht.

Das dreifach saure Natriumwolframiat $Na_2W_3O_{10}$ (erhalten durch Zusammenschmelzen von Na_2WO_4 und 2 Molekülen WO_3) wird durch Glühen im Wasserstoff erst blau, dann prachtvoll roth gefärbt. Die so dargestellte rothe Bronze ergab: $Ag = 32.5$ $WO_3 = 93.39$ $Na_2O = 8.53$, also Zahlen, welche annähernd der Formel $Na_2W_3O_9$ genügen. Wird das Salz zu lange oder bei zu hoher Temperatur der Einwirkung des Wasserstoffs ausgesetzt, so nimmt die Bronze eine rothgelbe Farbe an, ohne dass die Zusammensetzung sich wesentlich zu ändern scheint (Gef. Ag = 28.86 und 29.13 pCt.). Möglicherweise wird die Färbung durch sehr kleine Mengen von Wolframoxyden verursacht.

Entwässertes metawolframsaures Natrium $Na_2W_4O_{13}$ endlich wird durch Glühen in Wasserstoff zunächst vorübergehend blau, alsdann jedoch roth und schliesslich bei gesteigerter Temperatur gelb. Es gelingt jedoch nicht, homogene Produkte zu erzielen; die erzeugten, anscheinend rothen und gelben Bronzen sind vermuthlich Gemenge der entsprechenden reinen Verbindungen mit Wolframoxyden. Dem entspricht auch der bedeutende Gewichtsverlust, welchen das Salz beim Glühen in Wasserstoff erleidet, welcher bedeutend grösser ist, als der Bildung einer dieser Bronzen entsprechen würde.

Gegenseitige Beziehungen der Wolframbronzen.

Durch Zersetzung von sauren Natriumwolframiaten mittelst Zinks, Wasserstoffs oder des elektrischen Stroms erhält man demnach Reduktionsprodukte, welche je nach der Farbe eine verschiedenartige

Zusammensetzung zeigen. Von diesen sind dargestellt 1) eine rein goldgelbe ($Na_5 W_6 O_{18}$), 2) eine rothgelbe ($Na_4 W_5 O_{15}$), 3) eine purpurrothe ($Na_2 W_3 O_9$) und endlich eine blaue Verbindung ($Na_2 W_5 O_{15}$). Die Wolframbronzen entstehen aus sauren Natriumwolframiaten durch Verlust von Sauerstoff und zwar wird stets auf 2 Atome Natrium ein Atom Sauerstoff entzogen. Die beiden ersten Glieder der Reihe sind vielleicht aufzufassen als intermediäre Verbindungen zwischen dem bisher noch nicht dargestellten Anfangsgliede $Na_2 W_2 O_6$ und $Na_2 W_3 O_9$ ($Na_{10} W_{12} O_{36} = 2 Na_2 W_3 O_9 + 3 Na_2 W_2 O_6$; $Na_4 W_5 O_{15} = Na_2 W_3 O_9 + Na_2 W_2 O_6$). Wir hätten alsdann: $(Na_2 W_2 O_6) = Na_2 W O_4 + W O_2$, $Na_2 W_3 O_9 = Na_2 W O_4 + W_2 O_5$ u. $Na_2 W_5 O_{15} = Na_2 W O_4 + W_4 O_{11}$; die hier fehlende Verbindung $Na_2 W_4 O_{12}$, deren Existenz wahrscheinlich ist, habe ich nicht im Zustande der Reinheit erhalten können.

Da die einzelnen Glieder dieser Reihe sich durch einen Mehr- oder Mindergehalt von einem Molekül $W O_3$ unterscheiden, so war von *vornherein zu vermuthen*, dass denselben durch Schmelzen mit normalem, resp. saurem Natriumwolframiate würde Wolframsäure entzogen, oder zugeführt werden können; der Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Schmilzt man fein zerriebene blaue oder rothe Bronzen bei *Luftabschluss mit normalem Natriumwolframiat*, so erhält man gelbe Wolframbronzen (Gef. Ag. = 33.33; 34.73 und 35.98 pCt.); wird das Schmelzen zu lange fortgesetzt, oder die Hitze zu stark gesteigert, so resultiren grössere Mengen von metallischem Wolfram. Da mithin, wie auch schon aus der Natur der Reaktion erklärlich ist, die Ausbeute an gelber Bronze nur gering ist, die Darstellung derselben andererseits nach den Methoden von Woehler und Wright nicht mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist, hat das Verfahren nur theoretisches Interesse, keinen praktischen Werth.

Schmilzt man dagegen gelbe oder rothe Bronze mit überschüssigem saurem Natriumwolframiate (als solches wurde das entwässerte Salz $Na_{10} W_{12} O_{41}$ angewandt) bei Luftabschluss zusammen, so erhält man die blaue Verbindung. Da die Darstellung derselben in reinem Zustande nach andern Methoden immerhin mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft ist (die Zersetzung des sauren Natriumwolframiates durch Zinn liefert in den meisten Fällen Gemenge von rother und blauer Bronze, die durch Elektrolyse aber nur geringe Ausbeute), so ist diese Methode zur Darstellung blauer Bronzen in grösseren Mengen besonders zu empfehlen. Die Analyse einer so dargestellten, dunkelblauen, vollkommen homogenen Verbindung ergab:

	Gefunden		Berechnet für $Na_2 W_5 O_{15}$
Ag	15	15.21	17.91 pCt.
$W O_3$	95.71	96.42	96.19 »
$Na_2 O$	4.58	4.89	5.14 »

Die Menge des ausgeschiedenen Silbers ist geringer, als die Formel verlangt; auch die durch Elektrolyse dargestellte Verbindung ergab nur 16.3 pCt. Silber. Möglicherweise wird dies durch Beimengung von kleinen Mengen sehr sauren Natriumwolframiates, welches von Säuren und Alkalien schwer angegriffen wird, veranlasst; es erscheint mir jedoch wahrscheinlicher, dass der Silberverlust dadurch bedingt wurde, dass während des längere Zeit (7—8 Stunden) fortgesetzten Erhitzens im zugeschmolzenen Rohr ein kleiner Theil des feinzertheilten Silbers in Lösung ging.

Trotz verschiedenartiger Zusammensetzung zeigen die gelben und rothen mittelst Zinn dargestellten Wolframbronzen anscheinend gleiche (würfelähnliche) Krystallform; diese an und für sich auffallende Thatsache erklärt sich nun in ungezwungener Weise durch das erwähnte Verhalten dieser Verbindungen gegen schmelzende Natriumwolframiate; es handelt sich hier um Pseudomorphismus, verursacht dadurch, dass die anfänglich gebildeten Krystalle längere Zeit in dem mehr oder weniger sauren Natriumwolframiate verweilend, durch letzteres in ein höheres oder niederes Glied der Reihe ohne Veränderung der Form übergeführt werden. Beweis hierfür ist die häufig beobachtete Bildung von Krystallen, welche im Innern rothgelb, an der Oberfläche aber reingelb gefärbt waren.

Schliesslich bemerke ich noch, dass Herr v. Knorre mit der Untersuchung der Kaliumbronzen, sowie anderer hierher gehöriger Verbindungen beschäftigt ist und nach Beendigung der Arbeit über das Resultat Mittheilung machen wird.

Berlin. Anorg. Laboratorium der technischen Hochschule.

99. C. Liebermann: Die Azoanthrolfarbstoffe.

(Eingegangen am 3. März.)

Die Leichtigkeit, mit der sich das früher von mir und Hörmann beschriebene Anthrol $C_{14}H_9.OH$ nach dem neuerdings von Bollert und mir[1]) angegebenen Verfahren auch im Grossen gewinnen lässt, legte den Gedanken nahe, das Phenol der Anthracenreihe für die Herstellung von Azofarbstoffen zu verwerthen. Abgesehen von der Möglichkeit eines dadurch erzielbaren technischen Fortschritts, schien es auch von wissenschaftlichem Interesse, die Reihen der Azophenol- und Azonaphtolfarbstoffe durch die Azoanthrolfarbstoffe zu vervollständigen, um zu erfahren, welchen Einfluss diese Stufenleiter von Phenolen bezüglich des Farbentons und der Farbenächtheit ausübt.

[1]) Diese Berichte XV, 226.

Ich habe eine grosse Reihe derartiger Anthrolazofarbstoffe dargestellt, indem ich in der üblichen Weise Lösungen der diazotirten Basen[1]) oder ihrer Sulfosäuren[2]) mit alkalischen Lösungen von Anthrol zusammenbrachte. Die Reaktionen verlaufen überall genau wie in der Naphtolreihe unter Bildung unlöslicher Farbstoffe wenn man von den Basen, wasser- oder alkohollöslicher, wenn man von den Sulfosäuren der Basen ausgeht. Namentlich die in letzterer Art gebildeten sowie die durch nachträgliche Sulfonirung der unlöslichen entstandenen Azofarbstoffe färben Wolle und Seide direkt und meist recht schön an. Die Farbentöne sind denen der entsprechenden Naphtolfarben im Allgemeinen sehr ähnlich, und liegen meist zwischen Blutroth und einem schönen Rothbraun.

Begreiflich bildet das Anthrol nur ein Glied einer Gruppe von Anthracenderivaten, die man nun mit Diazokörpern paaren kann, und auf die ausführlicher zurückzukommen ich mir vorbehalte. Beispielsweise führe ich nur noch an, dass wir isomere Dioxyanthracene (das früher von mir beschriebene Chrysazol und Rufol sowie zwei neuerdings von mir aus Anthracendisulfosäuren, welche selbst wieder aus den beiden technisch benutzten Anthrachinondisulfosäuren mit Zinkstaub und Ammoniak reducirt waren, dargestellte Dioxyanthracene) analoge Azofarbstoffe liefern.

Berlin. Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.

---

100. E. Mulder und H. G. L. van der Meulen: Beitrag zur thermochemischen Kenntniss des Ozon.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Vor ungefähr 10 Jahren wurde durch einen von uns für die Umsetzungswärme von 3 Molekülen gewöhnlichen Sauerstoff in 2 Moleküle Ozon (300 = 2000) als Minimum —44000^c angegeben[3]). Berthelot[4]) hat nun unlängst versucht, diese Constante zu bestimmen, und zwar führt einer seiner beiden Versuche zum Werth von —47000^c. Im Folgenden sollen verschiedene Reihen von Versuchen darüber mitgetheilt werden (auch solche mit Platinmoor, welches die Eigenschaft besitzt, Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen), und wir beginnen mit einer Reihe, die auf der Gleichung beruht:

$$As_2O_3\,aq,\ OO — As_2O_3\,aq,\ 2OOO = OOOOOO.$$

---

[1]) Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Anisidin u. s. w.

[2]) Sulfanilsäure, Naphtylaminsulfosäuren, Amidoazobenzolsulfosäuren u. s. w.

[3]) Scheik Hant van Mulder, Deel II (1871), p. 186, 189.

[4]) Compt. rend. t. 82, 128. Essai de Mécanique Chimique par Berthelot, T. I 221, T. II 366.

Nach Berthelot soll angenommen werden:

As_2O_3 aq OO = 78280c.

Bei der von Berthelot angewandten Methode, die Werthe von As_2O_3 aq 2000 zu bestimmen, wurden folgende Modificationen angebracht:

1) Der ozonhaltige Sauerstoff wurde aus dem Entwickelungsapparat in einen gläsernen, mit Wasser gefüllten Gasometer und von dort in den calorimetrischen Glaskolben geleitet.

2) Das Einleitungsrohr war an seiner Mündung in den Kolben mit vielen Haarröhrchen versehen.

3) Das Abflussrohr des calorimetrischen Kolbens stand mit einem Aspirator in Verbindung.

4) Die arsenige Säure war in Wasser ohne Salzsäure aufgelöst.

5) Es wurde mit einer Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung titrirt.

Der Werth von As_2O_3 aq 2000 wurde nach der Formel $R = \frac{2m}{f}(b + p)q$ berechnet. Darin bedeutet b das Gewicht der Auflösung in Grammen, p die Wasserwerthe von Thermometer, Absorptionsgefäss und Glaskolben, q die Temperaturdifferenz in Graden Celsius vor und nach dem Versuch, f die Menge des durch die arsenige Säure verbrauchten Ozon in Grammen, m das Molekulargewicht von Ozon (48), R die Anzahl Calorien berechnet auf As_2O_3 aq 2000 Die specifische Wärme der Lösung wurde = 1 angenommen.

In den folgenden Versuchen war

	b	p	q	f	R
I	564.878	18.3	0.34	0.14308	133000
II	601.778	18.3	0.275	0.11558	141600
III	579.778	18.3	0.5	0.19788	145000.

Höchst wahrscheinlich wurde in Versuch I der ozonhaltige Sauerstoff zu schnell durchgeleitet (ungefähr 9 L in drei Minuten), auch anderer Umstände halber ist demselben nicht der Werth zuzuerkennen wie dem Versuch II und III, wie aus anderen, später mitzutheilenden Versuchsreihen hervorgeht.

Berthelot fand in zwei Versuchen:

I	As_2O_3 aq 2000	= 137600c
II	»	= 125600c
	Mittel . .	131600c.

Diese Ergebnisse führen zu:

OOOOOO	= —47320c
»	= —59320c
Mittel . .	—53320c.

Von Berthelot wurde der meiste Werth auf das Resultat 137600^c für As_2O_3 aq 3000 gelegt. Schliessen wir das Ergebniss von Versuch I aus, so führt das von

II	As_2O_3 aq 2000	= 141600	zu	000000	= —63320^c
III	»	= 145000	»	»	= —66720^c
	Mittel . .	143300			—64820^c.

Auch in unsern Versuchen muss vor Allem Zutrauen zum grössten Werth gehegt werden, also zu dem von 145000^c für As_2O_3 aq 2000. Wir behalten uns vor, auf diesen Gegenstand noch näher zurückzukommen.

Utrecht, 13. Februar 1882.

101. J. Ponomareff: Ueber Cyan- und Cyanursäureäther.

(Vorläufige Mittheilung).

(Eingegangen am 2. März.)

In dem ersten Hefte dieser Berichte (XV. 69) theilt E. Mulder seine Beobachtungen über die Einwirkung von Bromcyan auf Natriumaethylat mit. Ich bin seit längerer Zeit mit demselben Thema beschäftigt und erlaube mir daher meinerseits eine vorläufige Notiz über denselben Gegenstand zu machen, umsomehr, da meine Beobachtungen unter anderen Bedingungen gemacht wurden und die Beobachtungen Mulder's theilweise ergänzen.

Das Ziel meiner Untersuchungen ist, die Isomerie der neutralen und sauren Cyanursäureäther, welche sich aus den Salzen der Cyanursäure ableiten, und welche sich bei der Einwirkung von Bromcyan auf Natriumäthylat bilden, näher zu studiren. Meine Versuche sind noch lange nicht abgeschlossen; ich beschränke mich hier auf die kurze Mittheilung allgemeiner Resultate, wobei ich etwas ausführlicher die Einwirkung von Bromcyan auf Natriumäthylat besprechen will.

Da A. W. Hofmann's[1]) Untersuchungen gezeigt haben, dass bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumäthylat in alkoholischer Lösung die Reaktion sich durch Bildung der amidirten Cyanursäureäther verwickelt, so nahm ich, um dies zu vermeiden, eine ätherische Lösung von Bromcyan. Setzt man bei 220° getrocknetes und fein gepulvertes Natriumäthylat zu einer ätherischen Bromcyanlösung, so erwärmt sich die Mischung bis zum Kochen. Deshalb ist anzurathen, den Kolben mit der Mischung durch Eiswasser zu kühlen. Nachdem

[1]) Diese Berichte III, 271.

die berechnete Menge Natriumäthylat zugesetzt ist, lässt man die Mischung 24 Stunden stehen, wobei der Geruch des Bromcyans verschwindet und einem anderen, an den Geruch der Aminbasen erinnernden, Platz macht. Die ätherische Lösung wird dann filtrirt und der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Aether, sowie die im Destillirkolben bleibende, sehr bewegliche Flüssigkeit, riechen stark nach Aminbasen. Beim Eindampfen der rückständigen Flüssigkeit in Schalen auf dem Wasserbade verringert sich deren Menge bedeutend, der Amingeruch verschwindet und die Flüssigkeit, die einen Aether ähnlichen Geruch annimmt, wird dickflüssig und setzt zuweilen unter dem Exsiccator Krystalle ab. Die Ausbeute an diesem Körper ist gering, weit unter der theoretischen. Die zwischen Filtrirpapier abgepressten Krystalle schmelzen bei 28°, sind unlöslich in Wasser und sinken in warmem Wasser als schweres Oel nieder. Die Analyse dieser Krystalle ergab Zahlen, die mit den für die Formel $CN\,OC_2H_5$ verlangten zusammenfallen:

	Gefunden	Berechnet
C	50.3	50.7 pCt.
H	7.5	7.0 »

Es ist zu bemerken, dass dieser Körper manchmal sogar nach langem Stehen unter dem Exsiccator nicht krystallisirt, sondern einen dicken Syrup bildet. Im festen wie im flüssigen Zustande hat er die Eigenschaft, mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz zu bilden. Dieses bildet sich leicht beim Erwärmen der Krystalle oder des dicken Syrups mit einer verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid. Der Cyansäureäther löst sich allmählich und nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich schöne, seidenartige Nadeln aus, die in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich sind. Die Zusammensetzung dieser Krystalle wird durch die Formel $C_3N_3(OC_2H_5)_3HgCl_2$ ausgedrückt, was darauf hindeutet, dass das Molekulargewicht des Cyansäureäthers der Formel $C_3N_3(OC_2H_5)_3$ entspricht:

	Gefunden	Berechnet
Hg	41.7	42.1 pCt.
Cl	14.0	14.3 »

Wird in die ätherische Lösung des Doppelsalzes Ammoniakgas eingeleitet, so regenerirt sich der Cyanursäureäther mit unveränderten Eigenschaften.

Um die Reaktion des Bromcyans auf Natriumäthylat näher zu untersuchen, sowie um den Grund der geringen Ausbeute an Cyanursäureäther zu erklären, versuchte ich die Natur der flüchtigen Nebenprodukte zu erforschen. Bis jetzt ist die Lösung dieser Aufgabe mir nicht vollständig gelungen. Es war vorauszusetzen, dass zugleich mit

dem Aether der Cyanursäure sich der Aether der Cyansäure von der Strukturformel $C\begin{cases}N\\OH\end{cases}$ bildet, oder, nach dem Gesuch zu urtheilen, bilden sich Aminbasen. Die letzte Voraussetzung hat sich nicht bestätigt. Wird das ätherische Destillat sowie der Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers mit Wasser geschüttelt, die wässerige Lösung mit Salzsäure versetzt und zur Trockne abgedampft, so hinterlässt der alkoholische Auszug des trockenen Rückstandes beim Abdampfen eine geringe Menge einer festen Masse, die mit Platinchlorid einen krystallisirten, schwer löslichen, Niederschlag giebt. Dieser Niederschlag erwies sich einfach als Ammoniumplatinchlorid:

	Gefunden	Berechnet
Pt	43.9	44.2 pCt.

Die Voraussetzung, dass das flüchtige Produkt der Cyansäureäther ($CNOC_2H_5$) ist, hat mehr Wahrscheinlichkeit für sich, obgleich es mir nicht gelang, diesen Aether abzuscheiden. Ich versuchte, den nach dem Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand auf dem Oelbade zu fraktioniren. Die Flüssigkeit fängt bei 90° zu sieden an und das Thermometer steigt allmählich bis 200°. Auch beim nochmaligen Fraktioniren der einzelnen Portionen gelingt es nicht, einen Körper von bestimmtem Siedepunkte abzuscheiden. Ich versuchte nun den flüchtigen Theil mittelst Durchleiten von Kohlensäure bei 100° abzuscheiden. Es geht dabei eine geringe Quantität einer Flüssigkeit über, die einen höheren Kohlenstoffgehalt zeigt, als der Formel $CNOC_2H_5$ entspricht, wahrscheinlich infolge der Beimischung gewöhnlichen Aethers. Ich beabsichtige noch die Abscheidung dieses Produkts durch Destilliren bei verminderten Drucke zu versuchen. Obgleich ich den reinen Cyansäureäther nicht abgeschieden habe, so deutet doch auf dessen Anwesenheit folgende Beobachtung. Wenn man den nach dem Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand, anstatt weiter auf dem Wasserbade abzudampfen, mit Wasser schüttelt, so vermindert sich dessen Volumen und der Cyanursäureäther bleibt ungelöst ölartig zurück. Der wässrige Auszug wird mit Salzsäure angesäuert und einige Zeit an einem warmen Orte stehen gelassen. Aether zieht daraus einen krystallinischen, bei 49° schmelzenden, in Wasser leicht löslichen Körper aus. Dieser ist nichts anderes als Urethan. Seine Bildung erklärt sich durch Addition der Elemente des Wassers zum Cyansäureäther:

$$CNOC_2H_5 + H_2O = CO(NH_2)OC_2H_5.$$

So wie Bromcyan, wirkt auch Cyan auf Natriumäthylat. Wird Cyangas in trocknem Aether, worin Natriumäthylat suspendirt ist, eingeleitet, so wird das Cyan merklich absorbirt, die Mischung erwärmt sich und färbt sich braun. Beim Destilliren der ätherischen Lösung

bemerkt man dieselben Erscheinungen, wie nach der Einwirkung von Bromcyan. Das ätherische Destillat besitzt den Geruch der Aminbasen, im Rückstande bleibt eine Flüssigkeit, die aus einem flüchtigen Körper und einer in Wasser unlöslichen, ölartigen Verbindung besteht. Die letzte Verbindung ist Cyanursäureäther und giebt mit Quecksilberchlorid das oben beschriebene Doppelsalz.

Ich versuchte nunmehr andere ergiebigere Methoden zur Darstellung des Cyanursäureäthers aufzufinden, und ist es mir auch gelungen, diesen Körper in beträchtlicher Menge und ganz rein dadurch zu bekommen, dass ich auf Natriumäthylat statt Bromcyan festes Chlorcyan, oder noch besser, das polymere Bromcyan einwirken liess. Letztere Verbindung erhält man aus Bromcyan oder direkt aus Cyanwasserstoffsäure. Ich bin mit der näheren Untersuchung des Cyanursäureäthers und seiner Derivate, mit der Vergleichung derselben mit dem Aether aus Cyanursäure, sowie mit dem Studium der Eigenschaften des polymeren Bromcyans beschäftigt.

Ueber die Resultate meiner Untersuchungen hoffe ich bald ausführlicher berichten zu können.

Odessa. Universitätslaboratorium.

---

102. Paul J. Meyer: Ueber Senfölglycolid.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXXX.]

(Eingegangen am 3. März.)

Im Verlaufe der im letzten Hefte dieser Berichte[1]) veröffentlichten Untersuchung »Ueber die aus Sulfocarbanilid durch Addition von Jodalkylen entstehenden Verbindungen« findet die von mir ausgesprochene Ansicht[2]) über die Constitution des von Lange[3]) aus Diphenylsulfohydantoïn[4]) und später von mir aus *o*-Phenylsulfohydantoïn und *o*-Phenylsulfohydantoïnsäure (l. c.) dargestellten Phenylsenfölglycolids erwünschte Bestätigung.

Es war bereits früher auf die nahe Beziehung hingewiesen worden, in der die durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Sulfocarbanilid dargestellte Base, das Hydrosulfodiphenylhydantoïn, $C<^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}>S-CH_2-CH_2$ zu dem Diphenylsulfohydantoïn $C<^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}>S-CH_2-CO$

[1]) Will, diese Berichte XV, 338.
[2]) Diese Berichte XIV, 1663.
[3]) Lange, diese Berichte XII, 597.
[4]) Diese Berichte XIV, 1491.

steht, und es war vorauszusehen, dass aus beiden auch in gleich naher Beziehung zu einander stehende Derivate hervorgehen würden. Nachdem es jetzt geglückt ist, auch in dem Hydrosulfodiphenylhydantoïn der Gruppe $=N(C_6H_5)$ Sauerstoff zu substituiren und dadurch zu einem Körper zu gelangen, dessen Constitution aus den in der citirten Abhandlung entwickelten Gründen als $C\begin{cases}N(C_6H_5)\\ S\\ O\end{cases}-CH_2-CH_2$ festgestellt ist, dürfte wohl auch die Constitution des Phenylsenfölglycolids definitiv als $C\begin{cases}N(C_6H_5)\\ S\\ O\end{cases}-CH_2-CO$ zu betrachten sein.

Dass, wie ich damals zur Erklärung der Synthese des Senfölglycolids aus Phenylsulfurethan und Chloressigsäure voraussetzte, Wasser bei höherer Temperatur zersetzend auf Chlormethyl einwirkt, hat ein späterer Versuch bewiesen.

Auch Andreasch adoptirt in seiner letzten Abhandlung[1]) meine Auffassung über die Constitution des Senfölglycolids (Senfölessigsäure); um jedoch seine Arbeit zu einer beweiskräftigen zu erheben, fehlt noch ein Mittelglied, die Gewinnung des Allylsulfohydantoïns aus Chloracetallylamid, da auch ein Hydantoïn von der Zusammensetzung $C\begin{cases}NH\\ S\\ N(C_3H_5)\end{cases}-CH_2-CO$ Ammoniak abzuspalten im Stande wäre. Trotzdem lässt die Analogie zwischen Allyl- und Phenylsulfoharnstoff, der bei der Behandlung mit Chloressigsäure ein mit dem aus Chloracetanilid gewonnenen identisches Phenylsulfohydantoïn liefert, wohl auch in diesem Falle weitere Rückschlüsse zu.

Unter diesen Umständen scheint mir die Charakterisirung als Senfölglycolid oder die ältere als Senfölessigsäure nicht mehr angebracht; da es sich um eine neue Benennung handelt, möchte ich mir erlauben, für den Körper die, der Bernthsen'schen Nomenclatur[2]) entsprechende, Bezeichnung (Phenyl-) Carbaminthio(säure)glycolyl in Vorschlag zu bringen.

[1]) Andreasch, Monatshefte für Chemie II, 775; diese Berichte XV, 324.

[2]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 1882, 211, 93. Tageblatt der 54. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte. Salzburg 1881, p. [54].

103. J. Zimmermann: Einwirkung von Chloressigsäureäther auf Phenylendiamin.

[Mittheilung aus dem technol. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. März.)

Die Leichtigkeit, mit welcher primäre Monamine auf Chloressigsäure einwirken unter Bildung von Glycocoll einerseits und salzsaures Amin andererseits, macht es wahrscheinlich, dass auch primäre Diamine in demselben Sinne auf halogensubstituirte Essigsäuren einwirken werden. Lässt man 2 Moleküle Phenylendiamin auf 2 Moleküle Monochloressigsäure, beides in Aether gelöst, auf einander reagiren, so erhält man zunächst das in langen Nadeln krystallisirende, monochloressigsaure Phenylendiamin, welches nach Analogie der betreffenden Salze des Anilins, des Ortho- und Paratoluidins mit Wasser gekocht in salzsaures Phenylendiamin und das bezügliche Glycocoll sich umsetzen müsste; der Versuch hat gezeigt, dass die Reaktion nicht im angedeuteten Sinne verläuft, das Salz wird vielmehr beim Kochen mit Wasser wieder zersetzt. Zu günstigeren Resultaten gelangt man, wenn man statt der Chloressigsäure selbst den Aether dieser Säure anwendet.

Einwirkung von Monochloressigsäureäthyläther auf Phenylendiamin. Erwärmt man 2 Moleküle Monochloressigsäureäthyläther mit 2 Molekülen Phenylendiamin gelinde über freiem Feuer, so findet nach wenigen Augenblicken unter starker Wärmeentwickelung heftige Reaktion statt. Die Reaktionsmasse wird mit Aether behandelt, wodurch derselben ein beim Verdunsten des Aethers in langen Nadeln krystallisirender Körper entzogen wird; die Krystalle werden zwischen Fliesspapier gepresst und aus Wasser oder sehr verdünntem Spiritus umkrystallisirt, auf diese Weise gereinigt, erhält man einen in verfilzten Nadeln krystallisirenden, bei 73° schmelzenden Körper, der sehr schwerlöslich ist in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	59.99	60.00 pCt.
H	7.33	7.14 »

Die berechneten Werthe entsprechen der Formel $C_{14}H_{20}N_2O_4$, welche den Körper als

$$\begin{array}{l} CH_2\cdots NH\cdots COOC_2H_5 \\ \qquad\quad :>C_6H_4 \\ CH_2\cdots NH\cdots COOC_2H_5 \end{array}$$

d. h. als *m*-Phenylendiglycocolläthyläther auffassen lässt. Die Reaktion hat nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$2\,C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,CH_2\cdots Cl\cdots COOC_2H_5 = \begin{matrix} CH_2NH\cdots COOC_2H_5 \\ \\ CH_2NH\cdots COOC_2H_5 \end{matrix} \!\!>\!C_6H_4 + C_6H_4(NH_2)\,.\,2\,HCl.$$

Auch Tolylendiamin wirkt in analoger Weise auf Chloressigsäureäther, doch habe ich den bereits erhaltenen und gut krystallisirten Körper noch nicht analysirt; ich behalte mir vor, später darauf zurückzukommen und beabsichtige auch die isomeren Phenylendiamine in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

---

104. C. Forst und Chr. Böhringer: Weitere Beobachtungen über Verhalten und Vorkommen von Cinchotin, Hydrocinchonidin und Hydrochinidin.

(Eingegangen am 4. März.)

Unsere in diesen Berichten bereits mitgetheilten Versuche über die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf die wichtigeren Chinaalkaloïde hatten uns zu Resultaten geführt, die nicht ungezwungen erklärbar waren. Aus dem Umstande, dass sämmtliche Fraktionen von Cinchoninsulfat verschiedenster Abkunft bei der gemässigten Oxydation mit diesem Reagenz regelmässig fast genau die gleiche Menge an Cinchotin (Hydrocinchonin) lieferten, hatten wir natürlich geschlossen, dass die letztere Base bei der Oxydation gebildet werde und nicht präexistiren könne, da anderenfalls beim öfteren Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln eine Anreicherung der löslicheren Base in den späteren Krystallisationen zu erwarten gewesen wäre. Wir wurden in unserer Annahme wesentlich bestärkt, als wir bei analog ausgeführter Oxydation des Cinchonidins und des Chinidins ebenfalls je eine neue und zwar auch wieder um je zwei Atome Wasserstoff reichere Base erhielten, und für das Chinin ähnliche Verhältnisse wahrscheinlich machten.

Andererseits ist aber die Bildung wasserstoffreicherer Substanzen in Folge eines Oxydationsvorganges sehr unwahrscheinlich, so dass wir es für unabweislich hielten neue Versuche anzustellen, um die Frage definitiv zu entscheiden, um so mehr als Skraup[1]) abweichende Resultate erhalten hatte.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 197, 368.

In weiterer Verfolgung unserer Untersuchung sind wir nun zur Ueberzeugung gekommen, dass die bei der Oxydation erhaltenen Basen in den ursprünglichen Materialien bereits vorhanden waren, und bei der Oxydation ihrer grossen Widerstandsfähigkeit halber unangegriffen übrig blieben.

Wir haben nämlich gefunden, dass es durch wiederholtes Umkrystallisiren des sauren Cinchoninsulfates verhältnissmässig leicht gelingt, zu völlig cinchotinfreiem Cinchonin zu gelangen.

Eine grössere Menge weisses, schön krystallisirtes Cinchoninsulfat des Handels wurde in Bisulfat übergeführt und dieses letztere wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt, mit der Vorsicht, die syrupösen Mutterlaugen immer möglichst vollständig zu entfernen. Nach sechsmaliger Wiederholung dieser Operation erhielt man ein Produkt, welches, nach Ueberführung in neutrales Sulfat, der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen absolut kein Cinchotin mehr lieferte, während ein gleichzeitig und unter denselben Bedingungen ausgeführter Parallelversuch mit dem ursprünglichen Cinchoninsulfat genau 8 pCt. des letzteren (entsprechend etwa 10 pCt. der im angewandten Cinchoninsulfat vorhandenen Base) an Rohcinchotin ergab.

Wir halten hierdurch das ursprüngliche Vorkommen von Cinchotin in der Rinde entgegen unserer früheren Ansicht für bewiesen, obgleich es uns bis heute nicht gelang, in den Besitz von reinem Cinchotin ohne Anwendung von Kaliumpermanganat zu kommen. Ebenso betrachten wir jetzt das Hydrochinidin und auch das Hydrocinchonidin als in den Rinden präexistirend. Was das letztere betrifft (welches wir mit Hesse's Cinchamidin für identisch halten), so ist es uns gelungen, nach geeigneter Fraktionirung des Cinchonidins der Fabriken, auch unter Anwendung äusserst geringer Mengen von übermangsaurem Kali mit Leichtigkeit grössere Mengen jenes Alkaloïdes in reinstem Zustande (Schmelzp. 229°) darzustellen.

Wir haben dieses Hydrocinchonidin jetzt auch mit Chromsäure und Schwefelsäure, unter Befolgung der von Königs und von Skraup für Cinchonin gegebenen Vorschrift, der Oxydation unterworfen, und gefunden, dass hierbei in reichlicher Menge Cinchoninsäure entsteht, die durch ihre physikalischen Eigenschaften, besonders den Schmelzpunkt von 253—254° und ihr schön veilchenblaues Kupfersalz identificirt wurde.

Aehnliche Beziehungen wie zwischen Cinchonidin und Hydrocinchonidin bestehen auch zwischen Chinidin und Hydrochinidin, indem letzteres bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure eine Säure liefert, die von der zuerst von Skraup[1]) aus Chinidin er-

[1]) Wiener Monatshefte für Chemie Bd. II, p. 592.

haltenen Chininsäure in keiner Weise zu unterscheiden ist (Schmelzpunkt 280°).

Aus diesen Thatsachen geht wohl unzweideutig hervor, dass die Constitution dieser Hydrobasen eine analoge ist, und dass jede der letzteren wieder einem der bekannteren Chinaalkaloïde (Cinchonin, Cinchonidin und Chinidin) ausserordentlich nahe verwandt ist.

Wir hoffen in nächster Zeit auch eine Methode zur Darstellung ganz reinen Chinidins geben zu können, und werden bei der Gelegenheit einige weitere Verbindungen des Hydrochinidins etwas eingehender beschreiben.

Fabbrica Lombarda di prodetti chimici bei Mailand,
28. Februar 1882.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Ueber die Verbrennungswärmen einiger gesättigter Verbindungen der Fettreihe von W. Louguinine (*Ann. chim Phys.* **25**, 140—144).

Ueber die Molekularvolume und ihre Bestimmung von R. Schiff (*Gazz. chim.* 1881, 517—532). Siehe *diese Berichte* XIV, 2761.

Ueber unvollständige Verbrennung von Gasen von Conr. Bötsch (*Ann. Chem. Pharm.* **210**, 207). Die Arbeit des Verfassers schliesst sich an frühere Untersuchungen anderer Autoren über denselben Gegenstaud an und behandelt in ihrem ersten Theil die Frage, wie sich die Vertheilung einer zur vollständigen Verbrennung unzureichenden Menge Sauerstoff zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff ändert, wenn man die (explosive) Verbrennung unter vermindertem Druck oder bei erhöhter Temperatur hervorruft. Die Versuche sind mit Mischungen von Kohlenoxyd und Knallgas angestellt. Als Resultat ergiebt sich, dass die Verminderung des Druckes (von 400 bis 500 mm auf ca. 150—160 mm) keinen merklichen Einfluss hat, solange die vorhandene Menge Kohlenoxyd die Hälfte oder mehr des Wasserstoffgehaltes der Mischung beträgt. Bei geringerem Kohlenoxydgehalt verbrennt aber relativ mehr Wassersoff unter kleinerem als unter grösserem Druck. Die Erhöhung der Anfangstemperatur (auf 100° oder 180°) bewirkt, dass verhältnissmässig mehr Kohlenoxyd verbrennt. Bezüglich der Diskussion der erhaltenen Zahlen im Einzelnen ist auf das Original zu verweisen. Verfasser untersuchte ferner die explosive Verbrennung von Chlor und Sauerstoff mit einer unzureichenden Menge Wasserstoff und fand die bemerkenswerthe Thatsache, dass der Sauerstoff erst dann mit dem Wasserstoff sich verbindet, wenn das vorhandene Chlor nicht ausreicht, um allen Wasserstoff in Chlorwasserstoff überzuführen. Da die Bildungswärme des

Wassers um etwa die Hälfte grösser ist, als diejenige des Chlorwasserstoffs, bezogen auf gleiche Wasserstoffmengen, so steht die beobachtete Erscheinung in direktem Widerspruch mit der Lehre, nach welcher stets diejenigen Umsetzungen eintreten sollen, welche die grösste Wärmemenge erzeugen. Horstmann.

Ueber die Maximaltension der Dämpfe einiger Flüssigkeiten und über deren Ausdehnung durch Wärme von Naccari und Pagliani (*Gazz. chim.* 1881, 341 aus *Atti d. R. Acad. d. Science d. Torino* XVI, 407—420). Die Autoren haben die Maximaltension der Dämpfe einiger zuvor gereinigter Flüssigkeiten gemessen: von Toluol, primärem Butylalkohol, Isobutylalkohol, Aethylformiat, Aethylacetat und Aethylpropionat, indem sie sich der dynamischen Methode und eines modificirten Regnault'schen Apparates bedienten. Die bezüglich jeder Substanz gemachten Beobachtungen sind tabellarisch geordnet. Mylius.

Ueber den Zusammenhang zwischen Atomgewicht und den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente von Thomas Bailey (*Philos. Mag.* 13, 26—37). Verfasser erkennt die Fähigkeit, in Verbindung mit farblosen Säuren gefärbte Lösungen zu bilden, als periodische Eigenschaft der Elemente. Den Metallen der Gruppe I bis III nach den Atomvolumcurven in L. Meyers modernen Theorien der Chemie ist diese Eigenschaft nicht eigen; in den folgenden Gruppen kommt sie jedoch jenen Metallen zu, welche das niedrigste Atomvolum besitzen und den unmittelbar benachbarten. (Titan-Kupfer; Niobium-Palladium; den Platinmetallen mit Gold und Wolfram.) Diejenigen Elemente, welche vom Wasserstoff beginnend in der Atomvolumcurve die Stellen mit niedrigstem Atomvolum einnehmen, sind Glieder einer Reihe, in welcher die Differenzen der Atomgewichte nach folgender geometrischen Progression wachsen: a; $a + b$; $a + b^2$; $a + b^3$; $a + b^4$; worin $a = 10$ und $b = 1.67$ ist; sonach sind die Differenzen 10; 16.5; 27.9; 46.6; 77.8 und die entsprechenden Atomgewichte 11; 27.5; 55.4; 102.0; 179.8 (U?). Dem Uran theilt der Verfasser das Atomgewicht 180 zu, wodurch es die Stelle bei Wolfram und der Platingruppe erhält aus Rücksicht auf seinen hohen Schmelzpunkt, niedriges Atomvolum und die Fähigkeit farbige Lösungen zu bilden. Die Betrachtungen des Verfassers über die Gruppen der Elemente innerhalb ihrer Anordnung nach wachsenden Atomgewichten fügen sich nicht in einen Auszug. Schertel.

Die Molekularvolume fester Körper von Edward Wilson; mitgetheilt von Professor Stockes (*Royal Soc.* XXXII, 457—491) Verfasser hat für neun und dreissig Elemente und etwa vierhundert Verbindungen derselben die Molekularvolume und die Volume mit welchen jedes Element in den Verbindungen vertreten ist, berechnet.

Den bereits für eine Anzahl Elemente nachgewiesenen Erfahrungssatz, dass dieselben in den verschiedenen Verbindungen verschiedene Volume annehmen können und dass diese verschiedenen Volume unter einander in einfachen Zahlenverhältnissen stehen, fand Verfasser für alle Elemente, deren Verbindungen er behandelt hat, bestätigt. In seiner Mittheilung giebt er die blossen Resultate seiner umfangreichen Arbeit ohne Begründung, so dass die grössere Berechtigung seiner Ergebnisse, wo sie von denjenigen Anderer abweichen, aus der Abhandlung nicht hervorleuchtet. Allgemeine Folgerungen werden vom Verfasser nicht gezogen. Aus allen diesen Gründen ist ein Referat nicht wohl ausführbar. Schertel.

Ueber die Ausdehnungscoefficienten von Bleijodid und einer Verbindung von Blei- und Silberjodid von E. F. Rodwell (*Royal soc.* 32, 540—553). Ausführliche Abhandlung über die in *diesen Berichten* XIV, 1190 aus *Chem. News* vorläufig mitgetheilte Untersuchung nebst Beschreibung und Zeichnung der Apparate. Schertel.

Bemerkungen über den elektrischen Leitungswiderstand und die Ausdehnung glühenden Platins von E. L. Nichols (*Philos. Mag.* 13, 38—43). Verfasser hat den Leitungswiderstand und die Ausdehnung eines Platindrahtes bei Temperaturen zwischen 0° und einem unweit dem Schmelzpunkte liegenden Grade gemessen. Er vergleicht die Temperaturen, welche sich aus den drei Formeln von Siemens sowie derjenigen von Benoit für die Widerstandsänderung, und aus Matthiesens Formel für die Ausdehnung des Platins ergeben, und zeigt an den mehrere hundert Grade betragenden Differenzen die Unzuverlässigkeit der auf Aenderung der Leitungsfähigkeit oder Ausdehnung begründeten pyrometrischen Methoden. Schertel.

Anorganische Chemie.

Ueber Unterphosphorsäure von Theod. Salzer (*Ann.* 211, 1 — 35). In dieser dritten Abhandlung über die Unterphosphorsäure (vergl. *diese Berichte* XI, 2027), welche jetzt Hr. Salzer $H_4P_2O_6$ und nicht mehr wie früher H_2PO_3 schreibt, wird zunächst erwähnt, dass eine wässrige Lösung von Unterphosphorsäure sich allmählich zu phosphoriger Säure und Pyrophosphorsäure zersetzt, daher man zur Gewinnung der Unterphosphorsäure nicht zu alte Rohsäure zu verwenden hat. Von Salzen werden folgende beschrieben. Neutrales Kalium-

salz, $K_4P_2O_6 + 8H_2O$, bildet rhombische Tafeln (a : b : c = 0.9458 : 1 : 1.0124, beobachtete Flächen: P, $\infty\breve{P}\infty$, OP), ist in $^1/_4$ seines Gewichts Wasser, nicht in Weingeist löslich, schmilzt bei 40°, verliert bei 60° $6H_2O$, die letzten $2H_2O$ jedoch erst bei 150° und zersetzt sich in noch höherer Temperatur. Trikaliumsubphosphat, $K_3HP_2O_6 + 3H_2O$, bildet klinorhombische Krystalle (a : b : c = 0.4224 : 1 : 0.9902, β = 89° 35', beobachtete Formen: OP. $\infty P\infty$. P. — P. $^1/_2$ P. $-^1/_2$ P. $2P\infty$. $\breve{P}\infty$), löst sich in $^1/_2$ Theil Wasser, reagirt alkalisch, wird bei 100° wasserfrei und verbrennt bei weiterem Erhitzen. Dikaliumsubphosphat, $K_2H_2P_2O_6$, krystallisirt entweder mit $3H_2O$ in leicht verwitternden, rhombischen Prismen (a : b : c = 0.9873 : 1 : 0.9190, Flächen $\infty\breve{P}\infty$. $\infty\breve{P}\infty$. OP. ∞P. $\breve{P}\infty$. $^1/_3\breve{P}\infty$. $^2/_3\breve{P}\infty$) oder mit $2H_2O$ in luftbeständigen, klinorhombischen Tafeln (a : b : c = 0.7421 : 1 : 0.7949, β = 81° 50', Formen CP. ∞P. — P. P. — 2 P. 2 P. $\infty\breve{P}\infty$. $\breve{P}\infty$. $2\breve{P}\infty$), wird bei 100° wasserfrei und verbrennt bei höherer Temperatur unter Spratzen. Monokaliumsubphosphat, $KH_3P_2O_6$, bildet klinorhombische Prismen (a : b : c = 0.9331 : 1 : 0.6612, β = 43°7'; beobachtete Flächen: ∞P, $\infty\breve{P}\infty$, OP, $\breve{P}\infty$), löst sich in $1^1/_2$ Theilen kaltem, in $^1/_2$ Theil heissem Wasser, kann aber nicht umkrystallisirt werden, weil es zum grossen Theil zu Trikaliumdisubphosphat sich zersetzt und zerfällt beim Erhitzen auf 120—130° unter Schmelzung und Bildung von Pyrophosphorsäure und phosphoriger Säure. Trikaliumdisubphosphat, $K_3H_5(P_2O_6)_2 + 2H_2O$ (in der früheren Abhandlung *a. a. O. vom Verfasser irrthümlich als* Dikaliumsubphosphat, $K_2H_2P_2O_6 + H_2O$, angegeben), bildet luftbeständige, bei 100° wasserfrei werdende Krystalle. — Von den verschiedenen Natriumsalzen sind früher noch nicht beschrieben: das Mononatriumsubphosphat, $NaH_3P_2O_6 + 2H_2O$, nur schwierig darstellbar, bildet klinorhombische Tafeln (a : b : c = 2.0023 : 1 : 1.0907, β = 82° 41', Formen: OP, $P\infty$, $\breve{P}\infty$, $-$P, P, -3P, $-3\breve{P}$), die beim Erwärmen wie das Kaliumsalz sich zersetzen. In seinem gleichen Gewicht warmen Wassers gelöst, lässt es beim Erkalten das Dinatriumsubphosphat, $Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$, auskrystallisiren. Wird das Dinatriumsubphosphat (4 Moleküle) mit 1 Molekül Soda gekocht, so lange Kohlensäureentwickelung statthat, so erhält man Pentanatriumdisubphosphat, $Na_5H_3(P_2O_6)_2 + 20H_2O$, in dünnen, klinorhombischen Täfelchen (a : b : c = 1.3638 : 1 : 0.5762, β = 78° 38', Flächen: OP, + P, ∞P∞, $\infty\breve{P}\infty$, + 5P∞). Dasselbe löst sich in 15 Theilen kalten Wassers, reagirt schwach sauer, verwittert sehr leicht und liefert beim Verdunsten seiner Lösung hauptsächlich ein Gemenge von Di- und Trinatriumsubphosphat. Leicht kann das Monammoniumsubphosphat, $NH_4 . H_3P_2O_6$, in Krystallkörnern erhalten werden.

Pinner.

Ueber die Darstellung von Rubidium- und Cäsiumverbindungen und über die Gewinnung der Metalle selbst von Carl Setterberg (*Ann.* 211, 100—116). Verfasser hat gefunden, dass die Isolirung von Rubidium und Cäsium aus den Rückständen der Lithiongewinnung aus Lepidolith leicht als Alaune gelingt, weil die verschiedenen Alaune in der gesättigten Lösung des leichter löslichen Alauns unlöslich sind. So lange also z. B. genügend Kalialaun vorhanden ist, um mit der gegebenen Menge Wasser eine gesättigte Lösung bei irgend einer Temperatur zu liefern, enthält diese Lösung keine Spur von Rubidium- oder Cäsiumalaun, die beide im auskrystallisirten Antheil sich befinden. Es wurde ferner die Löslichkeit der beiden Alaune nochmals für verschiedene Temperaturen bestimmt, das Hauptgewicht aber auf die Darstellung der Metalle gelegt. Das Rubidium konnte wie Kalium aus dem verkohlten Bitartrat gewonnen werden, dagegen gelang es beim Cäsium nur durch Elektrolyse eines eben geschmolzenen Gemisches von 4 Theilen Cyancäsium mit 1 Theil Cyanbaryum das Metall selbst zu erhalten. Das Cäsium ist silberweiss, dehnbar, bei gewöhnlicher Temperatur sehr weich, zersetzt Wasser wie Kalium unter Feuererscheinung, entzündet sich rasch an der Luft, schmilzt bei 26—27° und hat das specifische Gewicht 1.88 bei 15°. Pinner.

Weitere Notizen über Actinium und das Aequivalent des Zinks von T. L. Phipson (*Chem. News* 45, 61). Vergl. *diese Berichte* XIV, 2226. Nachdem der Verfasser in einem Brief an die *Chem. News* (44, 191) die Mittheilung gemacht hatte, dass das Actinium nicht durch Zink gefällt wird, das Metall aber mittels Magnesium aus seiner ammoniakalischen Lösung als ein durch Druck silberweiss werdender Niederschlag abgeschieden werden kann, und dass es ein in Oktaëdern krystallisirendes Sulfat liefert, erklärt er es jetzt aufs neue als sehr schwierig, das Oxyd des neuen Metalls zinkfrei zu erhalten und lässt durchblicken, dass ihm dies wohl überhaupt noch nicht geglückt ist. Indessen hat er bei Gelegenheit der Darstellung desselben viel alkalische Lösung von Zinkoxyd erhalten, aus welcher er letzteres abgeschieden und, da es von seinem neuen Metall nunmehr frei war, zur Bestimmung des Aequivalents von Zink verwendet hat, indem er das Oxyd in Sulfid verwandelte. Als Aequivalent des Zinks erhielt er 32. (Details sollen später gegeben werden.) — Er hat auch ein nicht lichtempfindliches Sulfid des Actiniums erhalten (auf welchem Wege wird nicht mitgetheilt). Das gewöhnliche Sulfid schwärzt sich im Sonnenschein nicht, wenn es mit farblosem Glase bedeckt ist. Noch auffallender findet es der Verfasser, dass auch dunkelblaues Glas die Schwärzung verhindert. Mylius.

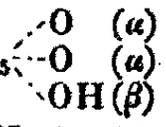
Molybdänbioxyd von F. Mauro und R. Panebianco (*Gazz. chim. ital.* XI, 501—506). Zur Gewinnung messbarer Krystalle wurden 14.4 g Molybdänsäureanhydrid mit 14 g entwässertem kohlensaurem

Kali und 7 g wasserfreier Borsäure im Platintiegel drei bis vier Stunden lang im Perrotofen geschmolzen und im Ofen erkalten gelassen. Die in der Schmelze vertheilten Krystalle wurden durch Behandlung mit Wasser isolirt und durch aufeinanderfolgende Waschungen mit Ammoniak, Wasser, Salzsäure und nochmals Wasser gereinigt. Die 1—3 mm langen Krystalle sind hauptsächlich unregelmässig endende Prismen von quadratischem Querschnitte mit glänzenden Flächen und gehören dem tetragonalen Systeme an. Sie sind undurchsichtig auch in den dünnsten Lamellen, ihr Glanz zwischen Metall- und Diamantglanz; die Farbe zwischen kupferroth und bleigrau; das specifische Gewicht bei 16° C. 6.44. Die Verfasser theilen die Ergebnisse ihrer Messungen an den Krystallen mit und halten die Isomorphie zwischen Rutil und Molybdänbioxyd nicht ausgeschlossen. — Die auf beschriebene Weise erhaltenen Krystalle wurden in Molybdänsäure übergeführt und in den erhaltenen Resultaten glauben die Verfasser eine Bestätigung zu sehen für die Annahme, dass das Atomgewicht des Molybdäns 96 und nicht 92 sei. Schertel.

Organische Chemie.

Durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Nitrocymol erhielt T. Leone (*Gazz. chim.* 1881, 512—514) Nitrocymolbisulfosäure, deren Barytsalz, $C_6H . C_3H_7 CH_3 NO_2(SO_3)_2Ba + 3^1/_2H_2O$, in Alkohol schwer und in Wasser leicht löslich ist, aus welchem letzteren es in feinen Nadeln krystallisirt. Das Bleisalz, in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt schwierig aus wässrigem Weingeist als $C_{10}H_{11}NO_2(SO_3)_2Pb + 4^1/_2H_2O$. Mylius.

Ueber Entstehung und Constitution des β-Naphtochinons und einiger seiner Derivate von C. Liebermann und P. Jacobson (*Ann.* 211, 36—84). Aus der umfangreichen Abhandlung, in welche die Verfasser die bereits in *diesen Berichten* XIV, 804, 1310, 1791 publicirten Resultate ihrer Untersuchungen über β-Naphtochinon zusammengefasst haben, wäre etwa Folgendes nachzutragen. β-Naphtochinonanilid wird wie früher als $C_{10}H_5\begin{cases}O & (\alpha)\\ -NC_6H_6 & (\alpha)\\ OH & (\beta)\end{cases}$ aufgefasst und sein von Zincke (*diese Berichte* XIV, 1493) beobachteter Uebergang in das isomere α-Naphtochinonanilid beim Erhitzen mit Eisessig auf 140 bis 150° in der Weise erklärt, dass sich zunächst Oxynaphtochinon

$C_{10}H_5$  bilde, welches seinerseits durch das entstandene Anilin in α-Naphtochinonanilid übergeführt würde. In der That gelingt es leicht, das Zwischenprodukt (Oxynaphtochinon) zu fassen, wenn man den Eisessig mit Salzsäure vertauscht, und ebenso geht das Oxynaphtochinon leicht beim Erhitzen mit essigsaurem Anilin und Eisessig in α-Naphtochinonanilid über.

Pinner.

Studien über die Nomenclatur der näheren Derivate der Kohlensäure von Aug. Bernthsen (*Ann.* **211**, 85—99) ist ein im Auszug nicht wiederzugebender Versuch einer rationelleren Bezeichnung der schwefel- und stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Kohlensäure.

Pinner.

Untersuchungen über die Derivate des Naphtalins von J. Guareschi (*Gazz. chim.* 1881, 541 aus *Atti d. R. Accad. d. Scienz. di Torino* XVI, 568—570). Aus einer grossen Menge nach Glaser dargestellten Bibromnaphtalins hat der Verfasser das bei 81—82° schmelzende Bibromnaphtalin Glaser's und ein bei 67.5—68° schmelzendes Bibromnaphtalin (früher hat er den Schmelzpunkt 70—71° angegeben) abgeschieden. Er glaubt daher, dass das bei 76° schmelzende Bibromnaphtalin Glasers ein Gemenge aus dem bei 81° und dem bei 68° schmelzenden ist. (Vergl. Magatti, *diese Berichte* XIV, 2830). Durch Oxydation von Bibromnaphtalin erhielt er bei 207.5—208° schmelzendes Bromphtalsäureanhydrid. Bei der Darstellung von Monobromnaphtalin (in Schwefelkohlenstofflösung) erhielt er als Nebenprodukte die bei 81—82°, 68° und 126—127° schmelzenden Bibromnaphtaline. Schliesslich wurde die Existenz eines in gelben Nadeln krystallisirenden, bei 127.5° schmelzenden Monobromnitronaphtalins beobachtet.

Mylius.

Synthese des β-Methylpyridins (β-Picolin) von E. Zanoni (*Ann. d. Chim.* 1882, 13). 10 g Acetamid in 32 g Glycerin gelöst, allgemach mit 25—27 g Phosphorsäureanhydrid versetzt und am Rückflusskühler im Sandbade 40—50 Stunden lang erhitzt, liefert 28—30 pCt. vom angewendeten Acetamid β-Picolin, C_6H_7N, vom Siedepunkt 144 bis 146°, welches in geeigneter Weise abzuscheiden ist. Durch Oxydation wurde daraus Nicotinsäure erhalten. Aehnliche Versuche sollen unter Anwendung anderer polyvalenter Alkohole ausgeführt werden. Andere Fettsäureamide und Acetonitril lieferten dasselbe Produkt.

Mylius.

Ueber einige Umwandlungsprodukte des Chinolins von G. Körner (*Ann. di Chimic. appl. alla Medic.* 1881, 257—263). Einer Mittheilung des Hrn. A. W. Hofmann gegenüber, in welcher derselbe erwähnt, dass er die Einwirkung von Jodmethyl auf Chinolin studire (*diese Berichte* XIV, 713) bemerkt der Verfasser, dass er die Absicht,

derartige Versuche anzustellen, schon früher (*Rendicont. d. R. Ist. Lombard.* XIII, 544) ausgesprochen habe. Ueber die Ergebnisse seiner Versuche theilt er folgendes mit. Bei der Destillation des Vereinigungsproduktes aus 1 Molekül Chinolin und 1 Molekül Jodmethyl mit Kalihydrat wird ein Gemenge von zwei Basen erhalten, deren eine, $C_8H_{11}N$, bei 193°, deren andere bei 240° siedet. Die erstere wurde anfänglich für ein Collidin gehalten, erwies sich aber später (*Ann. Chim.* 1881, 327—329) als Dimethylanilin Eine daraus durch Oxydationsmittel gewonnene Säure, anfänglich für Tricarbopyridinsäure gehalten, ist noch nicht näher untersucht worden. Um dem Einwurf zu begegnen, dass eine Verunreinigung des angewendeten Chinolins die Bildung des Dimethylanilins veranlasst habe, wurde noch besonders reines, aus Cinchonin gewonnenes Chinolin dem oben beschriebenen Process unterworfen, wobei ebenfalls Dimethylanilin (26 pCt. vom angewendeten Chinolin) auftrat. — Die andere, bei 240° siedende Base ist schwerer als Wasser und scheint ein Lepidin zu sein. Mylius.

Abscheidung des Stickstoffs aus dem Tyrosin von G. Körner und A. Menozzi (*Ann. d. chim.* 1881, 321—326). Die früher gemachte Beobachtung, dass aus Amidosäuren durch Einführung der möglichst grossen Anzahl Methylgruppen stickstofffreie Säuren erhalten werden, während Trimethylamin austritt (*diese Berichte* XIV, 2239) wurde auf das Tyrosin angewendet. Aus diesem entsteht, wenn es in methylalkoholischer Lösung mit je 5 Aequivalenten Kalihydrat und Jodmethyl, portionsweise abwechselnd, behandelt wird, ausser Trimethylamin und methylparacumarsaurem Kali ein nur schwer von Jodkalium zu trennendes Salz $C_{13}H_{19}O_3NJK$. Dasselbe zerfällt, im Wasserbad mit Kalilauge erwärmt, in Trimethylamin und methylparacumarsaures Kali, dessen Säure identisch mit der Methylparaoxyphenylacrylsäure von Perkin gefunden wurde. Aus diesem Verhalten wird für das in dem beschriebenen Process erhaltene Salz $C_{13}H_{19}O_3NJK$ die Zusammensetzung $C_6H_4 : OCH_3 . C_2H_3 <^{N(CH_3)_2CH_3J}_{CO_2K}$ abgeleitet. Weiter finden die Verfasser in dem Vorgang einen Beweis dafür, dass das Tyrosin thatsächlich, der Vermuthung Baumann's entsprechend Amidohydroparacumarsäure ist und behalten sich vor, dasselbe synthetisch darzustellen. Mylius.

Untersuchungen über das Atropin von L. Pesci (*Gazz. chim.* 1881, 538 aus *Atti d. R. Accad. d. Lincei* IX, 147). Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Atropin wurde ein Alkaloïd, Apoatropin, erhalten, welches sich in der Zusammensetzung vom Atropin durch das Minus von einem Molekül Wasser unterscheidet. Es krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 60—62°, löst sich wenig in

Wasser, mehr in Benzin und Amylalkohol, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das Sulfat,

$$(C_{17}H_{21}NO_2)_2H_2SO_4 + 5H_2O$$

bildet perlmutterglänzende, mikroskopische Blättchen. Ausserdem ist das Chlorhydrat, Nitrat, Jodhydrat, Chromat und Acetat dargestellt worden. In geschlossenem Rohr mit dem sechsfachen Gewicht rauchender Salzsäure auf 120—130° während 4 Stunden erhitzt, spaltet es sich in Tropin, Isatropasäure (Schmelzp. 196—198°) und Atropasäure (Schmelzp. 104—106°). Das Apoatropin wird nach folgender Formel zusammengesetzt betrachtet:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix} : C_8H_{14}NO$$

Es wirkt nicht auf die Pupille, verlangsamt den Herzschlag und ruft in höherer Dosis charakteristische Convulsionen hervor. Myllus.

Wirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Apoatropin von Pesci (*Gazz. chim.* 1881, 547 aus *Atti d. Accad. d. Lincei* V, 329). Aus Atropin (soll heissen Apoatropin) erhielt der Verfasser Hydroatropin (jedenfalls Hydroapoatropin) als ein Oel, welchem die Zusammensetzung $C_6H_5\cdots CH\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\cdots C_8H_{14}NO$ zugeschrieben wird.

Myllus.

Ueber Gentianose von A. Meyer (*Zeitschr. f. physiol. Chemie* VI, 135). Durch Fällung des mit Alkohol versetzten und filtrirten Saftes der Wurzeln von *Gentiana lutea* mittelst Aether und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein krystallisirter Zucker erhalten, dem nach der Analyse die Formel $C_{36}H_{66}O_{31}$ zukommt. Er schmeckt kaum süss, löst sich sehr leicht in Wasser; eine Lösung von 1 g in 2 ccm Wasser trübt sich bei Zusatz von 20 ccm absoluten Alkohols; er schmilzt bei 210°; er reducirt Fehling'sche Lösung nicht; mit Hefe zusammengebracht, gährt er sofort. Eine bei 100° bereitete Lösung zeigte die specifische Drehung + 65.7°, eine in der Kälte bereitete + 33.36°. Die Drehung des invertirten Zuckers betrug 20.2° bei einer Temperatur von 18° und nahm beim Erwärmen der Lösung ab. Die Reduktionsfähigkeit für Fehling'sche Lösung war die des Traubenzuckers. Schotten.

Ueber das aus Bromcamphor durch Chlorzink erhaltene Phenol von R. Schiff (*Gazz. chim.* 1881, 532—533). Das in *diesen Berichten* XIII, 1408 erwähnte Phenol wurde in grösserer Menge (170 g) dargestellt, um es durch Fraktioniren rein zu erhalten. Es gelang jedoch nicht, ganz constant siedende Produkte zu gewinnen. Bei der Analyse gaben die Fraktionen 224—227° and 227—229° Zahlen, welche annähernd auf ein Thymol stimmten, jedoch betrug der Wasserstoff 0.1—0.3 pCt. zu wenig. Myllus.

Studien über das optische Drehungsvermögen von Nasini (*Gazz. chim.* 1881, 346 aus *Atti d. Accad. d. Lincei* V, 169). Der Verfasser hat gefunden, dass das Parasantonid (*diese Berichte* XIII 2211) dasselbe Drehungsvermögen in allen Lösungsmitteln bei jeder Concentration unabhängig von der Temperatur besitzt. Das Brechungsvermögen fand er für rothes Licht = 62.59. Mylius.

Physiologische Chemie.

Weiteres über das Pepton von C. H. Pekelharing (*Pflüger's Archiv* XXVI, 515—531.) Verfasser zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass es nur ein Pepton giebt, welches von ihm schon früher (*Pflüger's Archiv* XXII, 185) aus der Verdauungsflüssigkeit mittelst Chlornatrium und Essigsäure dargestellt und beschrieben worden ist. Die von anderen Autoren aufgefundenen verschiedenen Peptone enthalten in wechselnder Menge Zersetzungsprodukte beigemengt, welche sich leichter in Alkohol lösen und leichter durch die Poren des Pergamentpapiers dringen. — Nach den weiteren Untersuchungen des Verfassers findet sich Pepton stets im Blute und zwar während der Verdauung in den Arterien 5- bis 6mal mehr als in den Venen (die Mesenterialvenen ausgeschlossen); im Zustande des Hungers ist der Peptongehalt sowohl des arteriellen, wie des venösen Blutes sehr gering. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass Voit's circulirendes Eiweiss nichts anderes ist, als Pepton. In der That wird Pepton auch ausser der Verdauungsperiode im Körper aus dem Organeiweiss gebildet; beim hungernden Hunde wird das Blut während des Tetanus reicher an Pepton, indem gleichzeitig die Alkalinität abnimmt.

Schotten.

Zur Biologie der Schizomyceten von Th. W. Engelmann. (*Pflüger's Archiv* XXVI, 587.) Verfasser hat eine chlorophyllhaltige Form von Schizomyzeten entdeckt, der er den Namen Bacterium chlorinum giebt. (Zwei gleichfalls grüne, aber unbewegliche Schizomyceten hat van Tieghem (*Bull. Soc. Bot. France* XXVII, 1880, 174 beschrieben.) Sie haben in hohem Maasse die Neigung, sich bei Sauerstoffmangel in weissem, rothem oder gelbem Licht anzuhäufen. In Folge der Sauerstoffentwickelung, welche von den an der erleuchteten Stelle auftauchenden Exemplaren von Bact. chlorinum ausgeht, sammeln sich daselbst auch Spirillen, Mikrokokken u. a. Bacterien. Die Spirillen besitzen eine ausserordentliche Empfindlichkeit für Sauerstoff; sie suchen Orte auf, an welchen die Sauerstoffspannung niedriger ist, als der Partiardruck des Sauerstoffs der Luft. Jede

Aenderung von diesem Optimum der Sauerstoffspannung beantworten sie mit gesteigerter Unruhe, die bei genügender Grösse und Dauer der Abweichung einem lähmungsartigen Zustand Platz macht. Den Spirillen gleich verhalten sich *Vibrio lineola*, *Monas termo Eb.* und Andere. Zur Erklärung dieser Erscheinungen glaubt der Verfasser ein die Bewegungen regulirendes Empfindungsvermögen dieser niedersten Organismen annehmen zu müssen; er schreibt ihnen die Empfindung der Athemnoth zu und hat auch bereits Thatsachen gesammelt, welche darauf hinweisen, dass auch die Empfindung des Hungers manchen Bacterien nicht fremd ist. Schotten.

Ueber das Verhalten der Harnsäure zu Kupferoxyd und Alkali von W. Müller (*Pflüger's Archiv* XXVII, 22—59). Harnsäure in Lösung bis zu 0.1 pCt. reducirt Kupfersulfat unter Ausscheidung von rothem Kupferoxydul, wenn auf 1 Molekül Harnsäure 2 Moleküle Kupfersulfat und ca. 40 Moleküle KOH kommen und die Lösung zum Sieden erhitzt wird. Sind weniger als 2 Moleküle Kupfersulfat zugegen, so erhält man einen weissen Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul oder das Kupferoxydul bleibt in Lösung in dem Falle, wo das Kali vor dem Kupfersulfat zugesetzt wurde. Ueberschüssige Fehling'sche Lösung scheidet in der Siedehitze stets rothes Oxydul aus; die Reaktion ist noch scharf bei einem Gehalt von 0.0061 pCt. Harnsäure. Zucker reducirt und scheidet das Kupfer schon bei einer Temperatur von 60—70° aus. Um Zucker im Harn nachzuweisen, soll man daher nur bis auf diese Temperatur erhitzen, wenn man es nicht vorzieht, die Harnsäure zuvor durch Filtriren durch Thierkohle (nach Seegen) oder durch Ausfällen mittelst Salzsäure zu entfernen. Schotten.

Ueber das Verhalten des Kreatinins zu Kupferoxyd und Alkali von W. Müller (*Pflüger's Archiv* XXVII, 59—86). Kreatinin besitzt nicht die Fähigkeit, Kupferoxyd in alkalischer Flüssigkeit in Lösung zu halten; es reducirt Kupferoxyd erst nach längerem Erwärmen und das gebildete Kupferoxydul wird gewöhnlich in Lösung gehalten. Nur wenn längere Zeit hindurch bis auf 90—100° erhitzt wird und Kupferoxyd im Ueberschuss vorhanden ist, kann Kupferoxydulhydrat gefällt werden. 1 Molekül Kreatinin reducirt nur 0.75 Moleküle Kupferoxyd. Es ist im Stande, das Kupferoxydul, welches durch andere reducirende Agentien, wie Harnsäure und Traubenzucker, gebildet wird, am Ausfallen zu hindern. Durch den Kreatiningehalt des Harns wird daher der Nachweis eines Zuckergehaltes von weniger als 0.02 pCt. unmöglich oder doch unsicher gemacht und es empfiehlt sich, um geringe Mengen Zucker nachzuweisen, zuvor das Kreatinin nach der Angabe von Winogradoff (*Virchow's Archiv* XXVII, 565) mittels Zinkchlorids auszufällen. (Vergl. Carnelutti u. Valente *d. Ber.* XIV, 2446.) Schotten.

Ueber das Verhalten des menschlichen Harns dem Kupferoxyd und Alkali gegenüber und dadurch bedingte Modificationen bei der Trommer'schen Probe von W. Müller (*Pflüger's Archiv* XXVII, 86—106). Um die Beeinträchtigungen der Trommer'schen Probe möglichst zu verringern, welche darin bestehen, dass der normale Harn gewöhnlich Stoffe enthält, die in alkalischer Lösung die Ausfällung einer gewissen Menge von Kupferoxyd verhindern oder Kupferoxyd reduciren oder die Ausscheidung von entstandenem Kupferoxydul hemmen, schlägt der Verfasser die Prüfung in der Weise vor, dass man 5 ccm Harn mit 2—3 ccm normaler Kalilauge unter successivem Zusatz von 1—3 ccm Kupfersulfatlösung (2.5 pCt.) $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden erwärmt, oder dass man den mit wechselnden Mengen Kupfersulfatlösung versetzten Harn für sich und die Kalilauge für sich zum Kochen erhitzt, die Flüssigkeiten nach 20—25 Sekunden mischt und ruhig stehen lässt. Erfolgt so keine Ausscheidung von Kupferoxydul, so ist Zucker sicher in geringerer Menge als 0.025 pCt. vorhanden, resp. abwesend, doch darf man, wenn nur geringe Ausscheidung erfolgt, nicht unbedingt auf die Anwesenheit von Zucker schliessen, da viele derartige Harne noch dieselbe Reaktion zeigen, nachdem sie mit Hefe behandelt worden sind.

Schotten.

Ueber das Phrenosin, einen neuen stickstoffhaltigen, phosphorfreien specifischen Gehirnstoff von J. L. W. Thudichum (*Journ. pr. Chem.* N. F. XXV, 19—28). Das Phrenosin, $C_{41}H_{79}NO_8$, wird aus der, aus heissen Alkoholauszügen des Gehirns beim Kühlen ausfallenden, weissen Materie auf einem umständlichen Wege gewonnen, der hauptsächlich in häufigem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol besteht. Es ist ein weisses, in Aether unlösliches, geschmack- und geruchloses Pulver. Mit Wasser gekocht schwillt es nicht kleisterartig auf, wie die ungereinigte Cerebrinsubstanz, sondern wird nur ein wenig flockiger. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die bald in purpur übergeht, während sich Flocken ausscheiden. Beim Erhitzen wird es unter Wasserabspaltung in eine in Alkohol unlösliche, in Aether leicht lösliche braune Masse verwandelt, ein Caramel des Phrenosins. Wird Phrenosin mit dem zehnfachen Gewicht zweiprocentiger Schwefelsäure 24 Stunden auf 130° erhitzt, die Flüssigkeit abgegossen und der feste Rückstand noch 14—24mal in derselben Weise mit Schwefelsäure behandelt, so ist es vollständig zersetzt. Wenn die schwefelsaure Lösung mit Baryumcarbonat behandelt und das Filtrat im Vacuum bei 30—40° eingedampft wird, so scheiden sich harte Krystalle von Cerebrose, $C_6H_{12}O_6$, aus. Der neue Zucker reducirt Fehling'sche Lösung, und zwar haben 6 Theile denselben Effekt, wie 5 Theile Traubenzucker. Die specifische Drehung nach rechts beträgt 70° 41′. Mit Gallensäuren, Oelsäure und dem unten

zu beschreibenden Sphingosin giebt die Cerebrose die Pettenkofer'sche Reaktion. Wird Phrenosin ohne Erneuerung der Schwefelsäure, oder Cerebrose lange Zeit mit Schwefelsäure auf 120—130° erhitzt, so entsteht Cerebrosische Säure, $C_6H_{10}(H_2)O_6$. Zwei Wasserstoffatome sind durch Metalle ersetzbar. Die Säure reducirt alkalische Kupferlösung nicht, giebt aber die Pettenkofer'sche Probe. — Der nach Entfernung der Schwefelsäure, welche die Cerebrose enthält, in den Röhren bleibende Rückstand wird in heissem Weingeist gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt und eingedampft. Aether extrahirt aus dem getrockneten Abdampfrückstande die Neurostearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, Schmelzpunkt 84°, eine Isomere der bekannten Stearinsäure. Als unlöslich in Aether bleibt das schwefelsaure Salz eines neuen Alkaloïds zurück. Das Sphingosin $C_{17}H_{35}NO_2$, wird aus der Lösung seines schwefelsauren Salzes durch Alkali in der Wärme als Oel abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Es ist unlöslich in Wasser; mit 1 Molekül HCl oder ½ Molekül H_2SO_4 bildet es krystallisirte Salze. — Durch zwei- bis dreistündige Digestion des Phrenosins mit dem doppelten Gewicht Barythydrat und dem gleichen Gewicht Wasser bei einer Temperatur von 100—120° wird das schon früher beschriebene Psychosin, $C_{23}H_{45}NO_7$, erhalten (Vergl. *Reports etc.* N. S. VIII, 135. London 1876). Es wird aus dem getrockneten Reaktionsprodukt durch kalten Alkohol ausgezogen. Es löst sich in verdünnter Säure und wird durch überschüssige Säure wieder gefällt; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es ohne Zuckerzusatz die Purpurfarbe. Verdünnte Schwefelsäure spaltet es unter Druck bei 120° allmählich in Cerebrose und Sphingosin. Das Psychosin wird auch erhalten durch einstündiges Erhitzen von alkoholischer Phrenosinlösung mit Schwefelsäure. Daneben entsteht der in kaltem Alkohol fast unlösliche krystallisirte Neurostearinsäureäthyläther. Ein Hydrat des Phrenosins bildet sich, wenn das letztere nur kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt wird. Bei weiterer Einwirkung spaltet es sich zunächst in die oben erwähnte Cerebrose und eine in Aether lösliche Base, das Aesthesin $C_{35}H_{69}NO_3$. Das Phrenosin spaltet sich also nach Aufnahme von Wasser entweder sofort in Cerebrose, Neurostearinsäure und Sphingosin oder zunächst in Psychosin und Neurostearinsäure oder in Aesthesin und Cerebrose. Psychosin zerfällt nach weiterer Hydratation in Cerebrose und Sphingosin; Aesthesin in Neurostearinsäure und Sphingosin. Schotten.

Bemerkungen zu der Abhandlung: „Ueber einige neue Gehirnstoffe von Eugen Parkus" (*Ber.* XIV, 2839) von J. L. W. Thudichum (*Journ. pr. Chem.*, N. F. 25, 29—41). Verfasser tadelt die Unvollständigkeit des historischen Theils der Abhandlung, in welcher namentlich seine Untersuchungen nicht genügend berücksichtigt

seien, die er in verschiedenen englischen, den »*Reports of the Medical Officer of the Privy Council and Local Government-Board*«, London 1874 ff. und anderen Schriften publicirt hat. Das Cerebrin von Parkus hält der Verfasser für sein Phrenosin, das Homocerebrin würde er für ein Gemisch von Phrenosin, Kerasin und cerebriniger Säure halten, wenn es nicht in Aether löslich wäre. Das Enkephalin dürfte ein Phrenosin sein, in welchem das Radical Neurostearyl zwei Mal enthalten ist, das Cerebrin von Geoghegan (*Ber.* XII, 2250) eine Mischung von viel Kerasin mit wenig Phrenosin. Schotten.

Ueber die Wirkung des Calomels auf Gährungsprocesse und das Leben von Mikroorganismen von N. P. Wassilieff (*Zeitschr. physiol. Chem.* VI, 112—134). Künstlich bereiteter Magensaft, dem einige Gramme Calomel zugesetzt sind, löst eine gewisse Menge Fibrin in derselben Zeit, wie calomelfreier. Die Lösung enthält grosse Mengen von Peptonen und deutlich nachweisbare Mengen von Tyrosin. Wie der Magensaft, verhält sich auch Pancreasextract. In der mit Calomel versetzten Probe finden sich Peptone und Tyrosin; es fehlen dagegen die Produkte der Fäulniss und Gährung, wie Phenol, Indol, Hydroparacumarsäure, Schwefelwasserstoff und die grosse Menge Kohlensäure, welche sich in der calomelfreien Probe finden. Die Anwesenheit von Calomel im Pankreasextract beeinträchtigt ferner weder die Wirkung des die Fette zerlegenden, noch die des diastatischen Fermentes. Während also das Calomel die ungeformten Fermente in ihrer Wirksamkeit nicht stört, tödtet es die organisirten — was übrigens noch durch besondere Versuche nachgewiesen wurde — und verhindert so Fäulniss und Gährung. Die an künstlich hergestellten Verdauungssäften gemachten Beobachtungen finden eine Ergänzung in einigen, am lebenden Organismus angestellten Versuchen. Bei Hunden, welche nach eintägigem Hungern mit der Nahrung 1 g Calomel erhalten hatten, erwies sich der Darminhalt frei von Phenol und Indol; dagegen waren Leucin und Tyrosin in ziemlicher Menge zugegen. Die Darmgase zeigten freilich einen hohen Gehalt an Kohlensäure und Wasserstoff. Die grüne Farbe, welche die Faeces nach dem Genuss von Calomel zeigen, rührt von unzersetzter Galle her. Solche Faeces enthalten auch beträchtliche Mengen von Leucin und Tyrosin. Schotten.

Ueber die Ernährung mit Fett von A. Lebedeff (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VI, 139). Verfasser fand in dem Fett von käuflichen Gänselebern:

a) 61.4 pCt. } Oleïnsäure, 31.1 pCt. } Palmitin- und Stearinsäure,
b) 61.2 » } 32.8 » }

im Peritonealfett von der Umhüllung der Leber (Schmp. 28°):

a) 64.3 pCt. } Oleïnsäure, 24.6 pCt. } Palmitin- und Stearinsäure,
b) 66.2 » } 27.3 » }

im Darmfett von mit Erbsen gefütterten Gänsen (Schmp. 39.5°):

a) 66.4 pCt. } Oleïnsäure, 29.9 pCt. } Palmitin- und Stearinsäure,
b) 63.7 » } Oleïnsäure, 31.3 » } Palmitin- und Stearinsäure,

im Fett vom Mesenterium derselben Gänse (Schmp. 37.5°):

68.7 pCt. Oleïnsäure, 21.2 pCt. Stearin- und Palmitinsäure.

Die Trennung der Oleïnsäure von den starren Säuren geschah nach der gewöhnlichen Methode durch Aufnehmen des oleïnsauren Bleis in Aether. Die Bleisalze wurden durch Schwefelwasserstoff zerlegt. — Die Untersuchung einer menschlichen Fettleber von 3078 g Gewicht ergab 1150 g Fett, 1163 g Wasser, 265 g festen Rückstand. Das erste alkoholisch-ätherische Extract enthielt 650 g helles Fett, bei gewöhnlicher Temperatur zu $^2/_3$ flüssig, vom specifischen Gewichte 0.912 bei 19° und der Zusammensetzung:

a) 68.7 pCt. } Oleïnsäure, 26.6 pCt. } Palmitin- und Stearinsäure,
b) 68.4 » } Oleïnsäure, 26.8 » } Palmitin- und Stearinsäure,

das zweite Extrakt enthielt 500 g dunkelgefärbtes, bei gewöhnlicher Temperatur festes Fett vom specifischen Gewichte 0.9049 bei 21° und der Zusammensetzung:

a) 60.4 pCt. } Oleïnsäure, 32.8 pCt. } Palmitin- und Stearinsäure.
b) 61.9 » } Oleïnsäure, 31.9 » } Palmitin- und Stearinsäure.

Das Fett eines Lipoms war bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssig vom specifischen Gewichte 0.9136 bei 23° und enthielt:

a) 66.7 pCt. } Oleïnsäure, 28.7 pCt. } Palmitin- und Stearinsäure.
b) 67.2 » } Oleïnsäure, 27.8 » } Palmitin- und Stearinsäure.

Das Fett einer Lunge bei Lungenembolie enthielt neben viel Lecithin:

a) 76.1 pCt. } Oleïnsäure, 13.7 pCt. } Palmitin- und Stearinsäure.
b) 73.2 » } Oleïnsäure, 14.0 » } Palmitin- und Stearinsäure.

Das Unterhautzellgewebefett eines gut genährten Mannes, der an einem apoplectischen Anfall, durch multiple zerstreute Tromben bedingt, gestorben war, war durchsichtig, hellgelb, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und ergab bei der Analyse:

a) 80.0 pCt. } Oleïnsäure, 16.7 pCt. } Palmitin- und Stearinsäure.
b) 78.6 » } Oleïnsäure, 14.7 » } Palmitin- und Stearinsäure.

Darmfett von einem gut genährten, an einer complicirten Rippenfraktur gestorbenen, Individuum war gelblich, bei gewöhnlicher Temperatur zu $^1/_4$ fest und enthielt:

a) 74.4 pCt. } Oleïnsäure, 22.0 pCt. } Palmitin- und Stearinsäure.
b) 76.6 » } Oleïnsäure, 20.9 » } Palmitin- und Stearinsäure.

Alle diese Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure schmelzen bei 58 — 62° und erstarren bei 52 — 57°.

Aus den angeführten Analysen ergiebt sich, dass das Maximum des Oleïnsäuregehaltes sich bei der schnellen Fettinfiltration bildet; von den

Fetten ist das des Unterhautzellgewebes das dünnflüssigste, dann folgt das Darmfett; das consistenteste ist das Fett des Lipoms und der chronischen Fettablagerungen. Aus Versuchen, die an Hunden angestellt wurden, welche 3 Wochen hindurch neben der Fleischnahrung täglich 10—20 g Tributyrin erhielten, ergab sich, dass das letztere verdaulich und resorbirbar ist, aber in so kleinen Quantitäten abgelagert wird, dass auf Grund dieser Experimente ebenso wenig wie auf Grund derer von Radziewsky und von Subbotin die Frage über den Ansatz der fremden Fette entschieden werden kann. Schotten.

Ueber den Gehalt verschiedener Futtermittel an Stickstoff in Form von Amiden, Eiweiss und Nucleïn von W. Klinkenberg (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VI, 155). Die Trennung der Eiweissstoffe von den andern in den Vegetabilien enthaltenen Stickstoffverbindungen, wie die Ermittelung der verdaulichen Eiweissstoffe und des unverdaulichen Nucleïns geschahen nach der von Stutzer im *Journ. für Landwirthschaft* 1880, 103 und 195 angegebenen Methode, nach welcher die Proteïnsubstanzen durch Essigsäure und Kupferoxydhydrat ausgefällt werden und nach ihrer Wägung der Einwirkung von Magensaft und Salzsäure bei einer Temperatur von 35 — 40° durch 24 Stunden ausgesetzt werden. Der Stickstoff wurde nach der Methode von Will-Varrentrapp bestimmt.

Gesammtstickstoff	vom Gesammtstickstoff durch Kupfer nicht fällbar	durch Kupfer fällbar	
		verdaulich	unverdaulich
Mohnkuchen . . . . 6.226 pCt.	6.49 pCt.	82.17 pCt.	11.34 pCt.
Sesamkuchen . . . . 6.331 »	1.53 »	92.06 »	6.41 »
Sojabohne . . . . . 6.296 »	9.53 »	86.18 »	4.29 »
Erdnusskuchen . . . 7.575 »	4.54 »	90.91 »	4.55 »
Leindotter . . . . . 5.325 »	8.53 »	78.89 »	12.58 »
Rapskuchen I . . . 5 302 »	12.77 »	74.46 »	12.77 »
Rapskuchen II . . . 5.378 »	8.33 »	79.33 »	12.34 »
Rapskuchen III . . . 4.982 »	9.23 »	76.80 »	13.97 »
Coprakuchen . . . . 3.382 »	6.74 »	85.75 »	7.51 »
Baumwollsamen . . . 6.714 »	4.35 »	86.97 »	8.68 »
Reismehl I . . . . 1.980 »	7.07 »	72.27 »	20.66 »
Reismehl II . . . . 2.217 »	5.77 »	77.09 »	17.14 »
Biertrüber (getrocknet) . 2.836 »	0.00 »	79.83 »	20.17 »
Fleischfuttermehl . . . 11.933 »	4.53 »	93.30 »	2.17 »

Die Bestimmung des Gehaltes der verschiedenen Futtermittel an »Nucleïn-Phosphor« geschah durch Zusammenschmelzen des durch

Magensaft unverdaulichen Rückstandes mit Soda und Salpeter und Bestimmung der Phosphorsäure. Danach sind enthalten in

Mohnkuchen	0.0707 pCt.	Coprakuchen	0.0335 pCt.
Erdnusskuchen . . .	0.0361 »	Americ. Baumwollsamen	0.0676 »
Rapskuchen	0.0676 »	Egypt. «	0.0805 »
Sesamkuchen	0.0481 »	Maismehl	0.0386 »
Reismehl	0.0402 »	Fleischfuttermehl . . .	0.0268 »

Schotten.

Ueber das Methämoglobin von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* VI, 166). Verfasser vertritt seine in der *Zeitschr. f. physiol. Chem.* II, 150 eingehend begründete Ansicht über die Natur des Methämoglobins gegenüber den Ausführungen von Jäderholm (*diese Berichte* XIV, 2288). Letzterer sei hauptsächlich deshalb zu falschen Annahmen geführt worden, weil er bei seinen Experimenten den Sauerstoff der Atmosphäre nicht gehörig abgeschlossen habe.

Schotten.

Ueber die patologischen Basen von Selmi (*Gazz. chim.* 1881, 546 und 547 aus *Atti d. Accad. d. Lincei* V, 174 und 243). Der Verfasser vermuthete, dass sich bei vielen Erkrankungen giftige Basen in den Geweben bilden, welche entweder gemeinsam mit den übrigen Veränderungen in den Geweben oder für sich den Tod herbeiführen. Seine Vermuthung hinsichtlich der Existenz solcher Basen fand er bestätigt, insofern sich im Urin eines Kranken, welcher an zunehmender Lähmung mit wachsender Schwäche litt, eine dem Nikotin ähnliche, auf das Rückenmark und den Blutumlauf lähmend wirkende und eine dem Coniin ähnliche Base, letztere in sehr geringer Menge, fand. — In dem Urin einer Scorbutischen fand er eine weisse, krystallinische Substanz, welche Amylum in Glycose zu verwandeln im Stande war. In einem zweiten Referate *Sull'azione purificante* (?) *dei sali neutri* wird mitgetheilt, dass Selmi dasselbe Ferment in normalem Urin Gesunder gefunden hat und ausserdem die Beobachtung gemacht hat, dass einige neutrale Salze, z. B. Natriumchlorid, eine verzuckernde Wirkung auf Stärke ausüben.

Mylius.

Analytische Chemie.

Ueber die Bestimmung des aus Amiden abspaltbaren Ammoniaks in Pflanzenextrakten von E. Schulze (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 1—26). Der Verfasser tritt der Ansicht von A. Morgen (*diese Berichte* XIV, 276) entgegen, nach welcher das Azotometer sowohl für die Bestimmung des aus Amiden abspaltbaren Ammoniaks, als auch für die Bestimmung des Asparagins nach Sachse's Methode

unbrauchbar ist. Zunächst wird nach dieser Methode nicht, wie Morgen zu glauben scheint, die gesammte Stickstoffmenge, welche aus den mit Mineralsäuren erhitzten Pflanzenextrakten im Azotometer entwickelt wird, dem aus Amiden abgespaltenen Ammoniak zugerechnet, sondern ein Theil des Extraktes wird direct, ein anderer Theil nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure im Azotometer mit bromirter Natronlauge behandelt und aus der Differenz wird die Menge des abgespaltenen Ammoniaks berechnet. Bei diesem Verfahren bringt das Vorhandensein organischer, durch bromirte Natronlauge angreifbarer Substanzen neben Asparagin keinen Nachtheil, wenn sich dieselben gegenüber diesem Reagens vor und nach dem Erhitzen mit verdünnten Säuren gleich verhalten. — Für die durch Phosphorwolframsäure aus den Extrakten der Lupinenkeimlinge fällbaren Körper ist dies nach den Versuchen des Verfassers der Fall. Fürchtet man durch derartige Substanzen in anderen Fällen einen Fehler, so kann das Filtrat des Phorphorwolframsäure-Niederschlags zur Asparaginbestimmung benutzt werden Dieses Filtrat kann noch Leucin, Tyrosin und andere Amidosäuren enthalten. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, dass durch solche Körper das Resultat gestört wird, da sie durch Kochen mit starken Säuren keine Veränderung erleiden. — Nach Morgen wird Asparaginsäure und im Widerspruch mit Sachse's Angaben Asparagin durch bromirte Natronlauge angegriffen. Auch der Verfasser erhielt nach Sachse's Asparaginbestimmungsmethode etwas zu hohe Zahlen und fand, dass die bromirte Natronlauge auf Asparaginsäure eine Einwirkung hat. Die erhaltene Gasmenge ist aber eine sehr geringe. Die mit Magnesia eingedampften Flüssigkeiten lieferten etwas mehr Gas. Da auch das Asparagin in der That durch bromirte Natronlauge etwas angegriffen wird (nur in geringerem Grade als von Morgen angegeben wird), so werden die durch das Verhalten der Asparaginsäure entstehenden Fehler nahezu compensirt, so dass die azotometrische Methode der Asparaginbestimmung doch gute Resultate liefern kann. Für die Anwendbarkeit derselben zur Bestimmung des aus dem Asparagin abgespaltenen Ammoniaks spricht ferner, dass die Resultate für Extrakte von Lupinenkeimlingen fast mit den nach der Schlösing'schen Methode gewonnenen übereinstimmen. Zum Vergleich, ob das nach dieser Methode gewonnene Ammoniak auch wirklich ausschliesslich vom Asparagin herstamme, wurde die Abscheidung des Asparagins aus den Extrakten durch Krystallisation und Wägung der Krystalle durchgeführt. Dieses Verfahren eignet sich nur zur annähernden Ermittelung des Asparagingehalts. Die aus 6 verschiedenen Vegetationen von Lupinenkeimlingen abgeschiedenen Mengen betrugen 15.8—27.9 pCt. der Keimpflanzentrockensubstanz, während sich nach Sachse's Methode 18.1—29.6 berechneten. — Auch die nach den beiden ver-

schiedenen Methoden für das abgespaltene Ammoniak im Kartoffelsaft gefundenen Zahlen zeigen nur geringe Differenzen. — Hiernach lässt sich für asparaginhaltige Extrakte die azotometrische Methode wohl anwenden. Ungünstiger ist die Sachlage, wenn Glutamin vorhanden ist, da Glutaminsäure weit stärker durch bromirte Natronlauge angegriffen wird. In diesen Fällen giebt die Methode zu hohe Resultate. — Für die Bestimmung des in den Pflanzenextrakten ursprünglich vorhandenen Ammoniaks ist die Schlösing'sche Methode bei Gegenwart von Asparagin und Glutamin nicht ganz zuverlässig. Die Entwickelung des Ammoniaks aus dem mit Kalkmilch versetzten Extrakt dauert in diesem Falle noch am dritten Tage fort, ja sie ist am dritten Tage zuweilen stärker als am zweiten. Dies rührt daher, dass Asparagin und Glutamin in den mit Kalk vermischten Extrakten bei längerem Stehen sich zersetzen. Es empfiehlt sich daher, die Säure nach kurzer Zeit (48 Stunden) zurückzutitriren und das Abdunsten des Ammoniaks durch Herstellung eines luftverdünnten Raumes zu beschleunigen. — Ob die Destillation mit Magnesia oder die Ausfällung des Ammoniaks durch Phorphorwolframsäure und Zersetzung des Niederschlags mit Kalkmilch bessere Resultate giebt, bedarf weiterer Prüfung. — Schliesslich fügt der Verfasser noch nachträglich hinzu, dass ein in jungen Platanenblättern auftretender Körper, welcher in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem Allantoïn übereinstimmt und der mit bromirter Natronlauge langsam Stickstoff entwickelt, der Bestimmung daneben vorhandenen Asparagins mittels des Azotometers voraussichtlich hinderlich sein würde. WIL.

Zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten von Fr. Böckmann (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 90). Der Verfasser empfiehlt das Aufschliessen mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron in folgender Modification: 0.5 gr fein gepulverter Pyrit (Beuteln ist nicht nöthig) werden in einer Platinschale mit 25 g der Mischung von 6 Theilen kohlensaurem Natron und 1 Theil chlorsaurem Kali innig vermengt und über dem Gebläse geschmolzen. Der wässrige Auszug wird in ein Salzsäure enthaltendes Becherglas filtrirt und mit Chlorbaryum gefällt. Der Verfasser empfiehlt das Verfahren auch zur Gesammtschwefelbestimmung der Laming'schen Masse u. s. w. WIL.

Notiz zur volumetrischen Stickstoffbestimmung von A. Bernthsen (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 63). Wird bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen die erforderliche Kohlensäure nicht im Rohr entwickelt, sondern aus einem Entwickelungsapparat zugeführt, so erhält man stets zu viel Gas, ein Umstand, welcher der im Marmor enthaltenen Luft zuzuschreiben ist. — Man vermeidet diesen Uebelstand, wenn man den Marmor zunächst in einer starken Flasche ganz

mit Wasser bedeckt und dann das Gefäss mit der Wasserstrahlpumpe evacuirt. Auf diese Weise gelingt es, die Luft vollständig zu entfernen und so genaue Resultate zu erhalten. Will.

Ueber eine Methode zur Bestimmung von organischem Stickstoff in Flüssigkeiten und festen Körpern von W. Bettel (*Chem. News* 45, 38). Der Verfasser bedient sich zur Entwickelung des Gesammtstickstoffs im Wassers (nach Reduktion der Nitrate zu Ammoniak) als Ammoniak, sowie zur Bestimmung des Stickstoffs in dieser Form überhaupt einer Kupferflasche, in welcher zunächst unter Zusatz von Natronlauge die Destillation und endlich die Calcination vorgenommen wird. Die Flasche ist so eingerichtet, dass der Stöpsel durch Wasser abgekühlt werden kann. Die Zeichnung siehe im Original. Mylius.

Einige Beobachtungen über die Permanganatprobe von A. Dupré (*Analyst* 1882, 1). Bei Wasseruntersuchungen muss das Erhitzen mit Permanganat in Kolben geschehen, nicht in Bechergläsern oder Schalen, um die reducirenden Gase abzuhalten. Veränderungen in der Temperatur sind bei reinen Wässern ohne Einfluss auf das Resultat, von geringem bei mehr verunreinigten. Die Dauer des Erhitzens ist von bedeutendem Einfluss auf den Grad der Reduction, wenn es sich um unreine Wässer handelt, und muss in einigen Fällen auf 4 Stunden gesteigert werden, wenn die Oxydation der organischen Substanz eine vollständige sein soll. Die Grösse des Ueberschusses an zugesetztem Permanganat scheint ohne grosse Bedeutung zu sein. — Gekochtes Wasser absorbirt mehr Sauerstoff als vor dem Kochen. Mylius.

Ueber die volumetrische Chlorbestimmung von v. Volhard von Cappa (*Gazz. chim.* 1881, 542 aus *Atti d. R. Accad. d. Torino* XVI, 751—757). Die Volhard'sche Methode der Chlorbestimmung wird modificirt durch Anwendung von salpetersaurem Queckilberoxydul an Stelle des Silbernitrats. Mit Hilfe von einer titrirten Queckilbernitratlösung, einer titrirten Rhodankaliumlösung und einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd wird das Chlor der gelösten Chloride durch Differenz bestimmt. Die Resultate sind nach dem Referat der *Gazz. chim.* ziemlich genau. Mylius.

Neue Methode der Aufsuchung von Chloroform in Vergiftungsfällen von D. Vilali (*Gazz. chim.* XI, 489). Nachdem der Verfasser die Wege zur Nachweisung des Chloroforms besprochen hat, welche auf der Zersetzung desselben durch Hitze beruhen, beschreibt er die neue Methode wie folgt: Aus reinem, namentlich schwefel- und eisenfreiem Zink wird mittels Schwefelsäure bei einer 30° nicht übersteigenden Wärme Wasserstoff entwickelt, welcher zunächst eine Waschflasche mit Wasser durchstreicht, dann in eine mit

Trichterrohr versehene, kleine Flasche, von hier in ein Chlorcalciumrohr und durch ein Rohr mit aufrechter Platinspitze ins Freie gelangt. Das Gas wird an der Platinspitze entzündet und die 5 mm lange Flamme mittels eines hineingehaltenen Kupferdrahtes auf Chlorgehalt geprüft. Findet keine Blaufärbung der Flamme statt, so giebt man in die kleine, bisher leere Flasche die, in den meisten Fällen wohl durch Destillation gewonnene, zu untersuchende Flüssigkeit, aus welcher der Gasstrom etwa vorhandenes Chloroform entführt. Dasselbe zerfällt in der Wasserstoffflamme unter Bildung von Salzsäure, deren Anwesenheit durch einen hineingehaltenen Kupferdraht an der Blaufärbung erkannt werden kann. Wenn man die Flamme in einem weiten Rohr durch ein Kupferdrahtnetz brennen lässt und die gebildeten Dämpfe durch Silbernitrat leitet, so kann man gleichzeitig mit der Flammenfärbung die Bildung von Chlorsilber beobachten. — Eine andere neue Methode der Nachweisung besteht darin, dass man Thymol mit kaustischem Kali zusammenreibt, schnell in ein enges Reagirrohr bringt und mittels eines ausgezogenen Rohrs den Wasserstoff auf das Gemisch leitet. Die Anwesenheit von Chloroform verräth sich dann durch Rothfärbung des Gemisches, namentlich beim Erwärmen. Diese Art des Nachweises kann mit der vorhergehenden verbunden werden. Uebrigens eignet sich die Rothfärbung, welche beim Mischen von Thymol, Alkali und Chloroform eintritt, ebenso wohl zum Nachweis des Thymols wie des Chloroforms. Mylius.

Ueber die entfärbende Wirkung des Schwefelwasserstoffs von Bellucci (*Gazz. chim.* 1881, 545 aus *Atti d. Acad. d. Lincei* V, 120). Versuche ergaben, dass Schwefelwasserstoff Lacmus und Indigo kräftiger entfärbt als Schwefligsäure; auf andere Farbstoffe wirkt er weniger stark. Die entfärbende Wirkung wird darauf zurückgeführt, dass sich eine wenig stabile Molekularverbindung zwischen Farbstoff und dem Schwefel des Schwefelwasserstoffs bilde. Mylius.

Einige Untersuchungen über die Destillation der Cadaveralkaloïde von A. Soldaini (*Gazz. chim.* 1881, 548 aus *Rendicont. d. Istituto lombard.* XIV, 353—372). Bei den Versuchen, aus den flüchtigen Cadaveralkaloïden chemische Individuen abzuscheiden, ist es dem Verfasser nicht gelungen, ein solches von bestimmtem Siedepunkt zu erhalten. Mylius.

Ueber den Mangangehalt der Weine von E. Ostermayer (*Pharm. Zeit.* 1881, 92). In einer Anzahl untersuchter, reiner Weine wurde ausnahmslos Mangan gefunden, etwa 4—5 mg $MnSO_4$ im Liter entsprechend. Der Gehalt davon variirte im Allgemeinen nach dem Phosphorsäuregehalt, von welchem er etwa $^1/_{35}$—$^1/_{40}$ betrug. In Kunstweinen wurde weniger Mangan gefunden. Mylius.

Zur Kenntniss des Säuregehaltes der Vogelbeeren von Edw. Johanson (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1882, 7). Aus den an mehreren Bäumen der *Sorbus aucuparia* gesammelten Erfahrungen geht heror, dass der Gehalt an freier Säure in den Früchten in der Gegend von Dorput um den 4. August am grössten ist (6,5—8.2 pCt. des Saftes), zu einer Zeit, in welcher die Früchte eine gelbröthliche Farbe besitzen. Mylius.

Beitrag zur Kenntniss der Zusammensetzung der Steinkohle von O. Helm (*Arch. Pharm.* XVII, 39—44). Bei der Bestimmung des Eisengehaltes und des Schwefelgehaltes von Steinkohlen wurden Zahlen erhalten, welche darauf deuten, dass nicht aller Schwefel in den Steinkohlen als Schwefelkies enthalten ist, sondern auch noch in anderer Form, vielleicht an Kohlenstoff gebunden vorkommen muss. Mylius.

Bestimmung des Mutterkorns im Mehl und Brod führt Pöhl (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.*) colorimetrisch aus, indem er 15 g des trocknen Materials mit 30 g Aether digerirt, der mit 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist, filtrirt, mit Aether auswäscht, bis das Filtrat 30 ccm beträgt, dieses mit 20 ccm kalt gesättigter Bicarbonatlösung schüttelt und die Farbe der jetzt rothen, wässrigen Lösung mit ähnlich hergestellten Auszügen bekannter Mengen Mutterkorns vergleicht. Mylius.

Die Untersuchung des Schmalzes, resp. des Talges und der talgartigen Fette von W. Rödiger (*Chem. Zeit.* 1882, 118). Um in Schmalz Harzöle oder Paraffinöle nachzuweisen, wird die daraus gewonnene Seife mit Benzin ausgezogen. Ueber die Art der Ausführung macht der Verfasser detailirte Angaben. — Kernöl, welches bei den heutigen Preisverhältnissen möglicherweise zur Verfälschung von Talg benutzt werden kann, hat wie Cocosöl die Eigenschaft, dass zum Aussalzen seiner Seife mehr Salz nothwendig ist, als zur Erreichung dieses Zweckes bei allen übrigen Seifen. Man kann daher durch ein kunstgerechtes Seifekochen mit Natronlauge, dessen Einzelheiten im Original beschrieben sind, an der Quantität Natronlauge, welche nothwendig ist, um die Abscheidung der gebildeten Seife zu bewirken, erkennen, ob reiner oder mit Palm- resp. Kernöl gemischter Talg vorliegt. Mylius.

Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette von J. Merz (*Chem. Zeit.* 1882, 119). Zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette ist es am zweckmässigsten, wenn das Material in einen Präparatcylinder gegeben wird, welcher sich in einem geeigneten Bade befindet. In dem Cylinder hängt das Thermometer, dessen Gefäss seitlich nur zum Theil in das geschmolzene Fett eintaucht. Mylius.

Ueber die Rinde von Celastrus scandens von H. Bernhard (*Amer. Journ. Pharm.* 1882, 1). Die Resultate der Untersuchung sind nicht erheblich. Mylius.

Asclepias tuberosa enthält nach Alton Clabaugh (*Amer. Journ. Pharm.* 1882, 5) ein wenig stearoptenhaltiges, ätherisches Oel. Mylius.

Zur Kenntniss der schwarzen Niesswurz von A. Herlandt (*Pharm. Zeit.* 1882, No. 14). Wenn man die Wurzel von *Helleborus niger* mit heissem Wasser auszieht, das Filtrat mit $^1/_3$ Volumen Chlorwasserstoffsäure kocht, die nach dem Erkalten sich ausscheidenden, schwärzlichen Flocken abfiltrirt und mit Wasser, endlich zur Entfernung von Fett und Harz mit Aether wäscht, so bleibt das Filter dauernd violet gefärbt. Durch Auswaschen des letzteren mit Alkohol erhält man dann eine Lösung von unreinem, nach dem Verdunsten grünlich violett zurückbleibendem Helleboretin. Von ähnlichen Wurzeln giebt nur die von *Helleborus viridis* dieselbe Reaktion. Mylius.

Ueber die Erhaltung der öffentlichen Bronzedenkmäler von J. W. Brühl (*Dingl. Journ.* **248**, 251). Es wurde ermittelt, dass der bei neuen, in Städten offen aufgestellten Bronzedenkmälern auftretenden Schwarzfärbung nicht die Bildung von Schwefelkupfer zu Grunde liegt, vielmehr Kohlenstaub und dergl. die Ursache ist. Dieser Ueberzug kann durch Abwaschen mit Ammoniumcarbonatlösung leicht weggenommen werden. Die dann noch in Folge der Einwirkung des Ammoniumcarbonats zurückbleibende, unregelmässige Grünfärbung ist durch verdünnte Schwefelsäure zu entfernen. Mylius.

105. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Francis John Bolton und James Alfred Wanklyn in Westerminster-London. Neuerungen in dem Verfahren, Ammoniak aus Urin und sonstigen Flüssigkeiten, sowie aus Hoch- oder Kokeofengasen etc. zu gewinnen, behufs Anwendung als Dünger und zu sonstigen Zwecken. (D. P. 17386 vom 23. Juni 1881.) Die ammoniakalischen Flüssigkeiten werden in einem geschlossenen Gefässe erhitzt. Die entweichenden Dämpfe, mit atmosphärischer Luft oder Kohlensäure gemischt, ziehen durch auf durchlöcherten Platten liegende Schichten von porösem Calciumsulfat, eventuell gemischt mit Calciumphosphat und Eisenphosphat, porösem Chlorcalcium, dem Doppelsalz von Chlorcalcium und Chlornatrium,

Doppelsalz von Chlorcalcium und Chlorkalium, Doppelsalz von Chlormagnesium und Chlorkalium.

Kohlensaures Ammoniak setzt sich mit dem schwefelsauren Kalk zu schwefelsaurem Ammoniak und kohlensaurem Kalk um. Wenn dann das Gemenge von kohlensaurem Kalk und schwefelsaurem Ammoniak erhitzt wird, so tritt die umgekehrte Reaktion ein und kohlensaures Ammoniak entweicht als Gas und wird auf gewöhnliche Weise condensirt. Der schwefelsaure Kalk wird wieder zu demselben Zweck gebraucht. — Ist das Ammoniak hauptsächlich als Schwefelammonium zugegen, so bildet sich schwefelsaures Ammoniak, Schwefelcalcium oder Calciumoxysulfid und Schwefeleisen. Durch die Einwirkung der Luft werden die Sulfide in Sulfate verwandelt, worauf das Gemenge wieder zur Aufnahme von Ammoniak verwendet wird. Nach genügender Anreicherung wird das schwefelsaure Ammoniak mit Wasser ausgewaschen. Anstatt das Ammoniak auf oben beschriebene Weise von dem Produkte auszuscheiden, kann man auch das ganze, an Ammoniak reiche Produkt direkt als concentrirten Düngerstoff verwenden.

Ein neuer Düngerstoff wird ferner auf folgende Weise dargestellt. Aus dem Superphosphat des Handels wird der saure phosphorsaure Kalk ausgewaschen. Die Lösung wird mit den genannten amoniakalischen Flüssigkeiten gemischt. Durch Abdampfen erhält man ein Calciumammoniumphosphat. Auf die Behandlung von Leuchtgas auf diese Weise erstreckt sich das Patent nicht.

Gesellschaft L'Azote in Paris. Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft und dem Wasserstoff des Wassers. (D. P. 17070 vom 16. Januar 1881). Auf der rechten und linken Seite des Systems befindet sich je ein Ofen, welcher geschmolzenes Zink enthält. Durch dieses wird auf der einen Seite Luft, auf der andern Wasserdampf geblasen. In beiden bildet sich Zinkoxyd, welches von dem Stickstoff beziehungsweise Wasserstoff in eine Serie Heizkammern mitgerissen wird. Hier werden Retorten von den heissen Gasen erhitzt, und das Zinkoxyd fällt in darunter befindliche Trichter. Die Gase gelangen in Kanäle, von welchen aus sie nach Belieben in die Retorten gelassen werden können. Letztere enthalten titanisirten Eisenschwan, welcher den Stickstoff zurückhält. Wird nun erst Stickstoff, dann Wasserstoff eingelassen, so bildet sich Ammoniak. In andern auch in den Heizkammern befindlichen Retorten wird das Zinkoxyd durch Kohle zu Metall reducirt. Das dabei entweichende Kohlenoxyd wird verbrannt, und die Kohlensäure verbindet sich mit dem Ammoniak.

Die Retorten können auch durch cylindrische Metallgefässe ersetzt werden, welche mit platinisirter Kohle oder Bimstein beschickt werden. In diese wird Stickstoff und darauf Wasserstoff unter 10 Atmosphären Druck eingepumpt.

Hubert Grouven in Leipzig. Verfahren zur Ueberführung des Stickstoffs organischer Substanzen in Ammoniak zum Zweck der Stickstoffbestimmung oder der Ammoniakgewinnung. (D. P. 17002 vom 9. September 1881.) Dieser Apparat kann zu analytischen Zwecken und, in grösserem Maassstabe ausgeführt, zur technischen Gewinnung von Ammoniak dienen. Aus einer graduirten Burette kommt Wasser in eine mit Baumwollfäden gefüllte Gummiröhre. Diese schliesst sich an eine Metallröhre, welche durch einen Asbestpfropfen mit einem eisernen Rohr in Verbindung steht. Dies ist mit Bimstein gefüllt, welcher das Wasser gleichmässig aufsaugt. Es wird stark erhitzt, so dass sich der dort erzeugte Dampf auf etwa 700° erwärmt. Dies Rohr mündet in ein zweites darunter und parallel zu ersterem liegendes schmiedeeisernes Rohr, welches von derselben Feuerung erhitzt wird. In letzteres ist in einem auf Asbestringen ruhenden Porcellanschiffchen die zu verbrennende Substanz eingeschoben, so dass dieselbe sich grade unter der Mündung des ersteren Rohres befindet. Durch den 700° heissen Dampf wird jede organische Substanz verbrannt. Dabei entwickelt sich nicht freier Stickstoff, sondern kohlensaures Ammoniak und organische Stickstoffverbindungen. Die Dämpfe müssen nun in demselben Rohre eine 400 mm lange Schicht Grouven'scher Contactmasse[1]) passiren, wodurch sie in kohlensaures Ammoniak umgewandelt werden. So kommen sie in einen an das Rohr sich anschliessenden Varrentrap-Will'schen Condensationsapparat, welcher mit Normalsäure beschickt ist und durch Wasser gekühlt wird. Die zu analysirende Substanz braucht nicht getrocknet zu sein. Die Asche bleibt im Schiffchen ganz rein zurück. Zur Controle der Temperatur dienen Grouven'sche Pyrometerkörner, Antimonkupferlegirungen mit 25 pCt. Sb (vergl. Bd. 11, Seite 2035). Die Röhren sind mit Stopfen geschlossen, welche aus Asbestpappe hergestellt sind.

Edmond Jules Maumené in Lyon (Frankreich). Verfahren zur Erzeugung von Baryum-Oxyd. (D. P. 17385 vom 21. Juni 1881.) Wenn man eine Mischung von Baryumsulfat und Eisenoxyd einer Temperatur von 1000 oder 1200° C. unterwirft, so entsteht $Fe_2O_3 . BaO$, während schweflige Säure und Sauerstoff entweichen, welche Gase aufgefangen und in Schwefelsäure verwandelt werden. Dieser Verbindung kann man durch Wasser kein Barythydrat entziehen. Wenn man sie jedoch durch Wasserstoffgas bei Rothglühhitze reducirt, so kann man das Baryumoxyd von dem Eisen durch siedendes Wasser leicht trennen. Das Eisenoxyd kann durch Kupferoxyd und andere Oxyde ersetzt werden. An Stelle des schwefelsauren Baryts

[1]) Vergl. Bd. 11, Seite 2034.

kann das Carbonat benutzt werden. Schwefelbaryum giebt, mit Eisenoxyd zur lebhaften Glühhitze erhitzt, folgende Reaktion:

$$3\,BaS + Fe_2O_3 = 3\,BaO + Fe_2S_3.$$

Das Schwefeleisen ergiebt durch Rösten nebst verwendbarer SO_2 auch Fe_2O_3, welches zur Zersetzung einer neuen Quantität von $BaSO_4$ geeignet ist. Das Schwefelbaryum kann auch in folgender Weise verwendet werden. Das Reduktionsprodukt ($Fe_2 + BaO$) zersetzt sich damit bei Gegenwart von Wasser:

$$[Fe_2 + BaO] + 2\,BaS + 2\,H_2O = 3\,BaO + 2\,FeS + 2\,H_2.$$

Dadurch wird natürlich die Barytausbeute wesentlich vergrössert.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung der Homologen des Phenols, der Naphtole und des Resorcins. (D. P. 17311 vom 10. Juli 1881.) Dieses Verfahren dient zur Herstellung der Homologen der Phenole durch Einwirkung von Methylalkohol und dessen Homologen, sowie von Benzylalkohol auf dieselben bei Gegenwart der Condensation bewirkenden Metallsalze, wobei unter Abspaltung von Wasser der Alkoholrest in den Kern der Phenole eintritt:

$$C_6H_5.OH + ROH = C_6H_4R.OH + H_2O.$$

Gleiche Molekulargewichte des Phenols und des Alkohols werden mit der $1^1/_2$fachen Menge wasserfreien Chlorzinks in einem mit einem Rückflusskühler versehenen Gefäss so lange erhitzt, bis sich die Masse in zwei Schichten theilt. Das ausgeschiedene Oel wird rektificirt. — Es lässt sich auf diese Weise eine grosse Anzahl von substituirter Phenole und Diphenole darstellen.

Von diesen Verbindungen sind von besonderem Interesse:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Isobutylphenol, fest	92—93°	236—238°
Isoamylphenol, fest	66°	248—250°
Benzylphenol, flüssig	—	314—316°
Benzylresorcin, fest.	—	—
Aethylnaphtol, fest	—	—

Diese substituirten Phenole können zur Darstellung der verschiedensten Farbstoffe, bei denen bisher die einfachen Phenole Verwendung fanden, benutzt werden.

Bindschedler und Busch in Basel. Verfahren zur Darstellung von Paranitroverbindungen der durch Condensation von Benzaldehyd mit aromatischen Monaminen entstehenden Leukobasen. (D. P. 17082 vom 15. April 1881.) Das einfach salpetersaure Salz der Leukobasen wird in concentrirte Schwefelsäure eingetragen; oder die in Schwefelsäure gelöste Leukobase wird mit Salpetersäure oder einem salpetersauren Salz behandelt, oder mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure in berechneter Menge behandelt. Die erhaltenen Nitroverbindungen geben durch Reduktion und Oxydation Rosanilinfarbstoffe.

Francis John Bolton und James Alfred Wanklyn in Westminster-London. Neuerungen in der Fabrikation des Leuchtgases. (D. P. 16788 vom 24. Juni 1881, Engl. P. vom 16. März 1881.) Das Verfahren, Leuchtgas auf trockenem Wege von Ammoniak zu befreien, besteht darin, dass man das Gas durch ein säurefreies, poröses Gemenge von schwefelsaurem Kalk und phosphorsaurem Kalk mit oder ohne Gehalt an phosphorsaurem Eisen oder Chlorcalcium leitet. Diese Substanz wird aus Superphosphat durch Behandlung desselben mit Ammoniakwasser und Trocknen des Gemisches erzeugt.

Jacob Deutsch I. in St. Johann a. d. S. Verfahren zur Herstellung von sparsam brennendem Petroleum. (D. P. 17261 vom 26. März 1881.) Dieses Brennmaterial wird hergestellt durch Mischen von 1 L Petroleum, 4 g Terpentinöl und 2 g Kampher.

Paul Depouilly und Léon Droux in Paris. Verfahren zur Glyceringewinnung. (D. P. 17299 vom 28. Mai 1881.) Die Unterlaugen der Seifensiedereien werden neutralisirt und eingedampft, so dass ein grosser Theil der Salze sich ausscheidet. Das Filtrat wird weiter eingedampft und mit Oelsäure oder mit Fetten versetzt, so dass in dem Gemenge auf ein Molekül Glycerin etwas mehr als 1 Molekül Oelsäure oder Fettsäure kommt. Das Gemenge wird in einer Destillirblase mit Wasserdampf auf 170 bis 200° erhitzt. Es bildet sich ein Monoolein. Durch Verseifung desselben mit Kalk erhält man ein wässriges Glycerin. Aus der Kalkseife wird die Säure zu wiederholter Verwendung abgeschieden.

Armand Müller-Jacobs in Moskau. Darstellung fester Fettsäuren aus Oelsäure und Oelsäure-Glyceriden. (D. P. 17264 vom 26. April 1881.) Baumwollsamenöl, Rüböl, Olivenöl, Thrane und andere Oelsäure- und Eruca-Glyceride werden mit Schwefelsäure zersetzt, indem die Stoffe kalt gemischt werden und 24 Stunden lang stehen bleiben. Die Sulfosäuren der Oelsäuren u. s. w. werden abgezogen und durch anhaltendes Kochen mit Wasser zersetzt, wobei wahrscheinlich folgende Reaktion eintritt:

$$2C_{17}H_{32}.SO_3H.COOH + 3H_2O = C_{17}H_{35}.COOH + C_{17}H_{32}.OH.COOH + 2H_2SO_4.$$

Beim Abkühlen des Säuregemenges krystallisiren feste Fettsäuren aus, die als Kerzenmaterial verwendet werden. Der flüssige Theil ist angeblich eine Oxyoleinsäure und kann in der Türkischrothfärberei als Ersatz des Oelsäure-Morants gebraucht werden.

Nächste Sitzung: Montag, 13. März 1882 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 13. März 1882.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Ludwig Weinstein, Strassburg i/E.;
Granville H. Sharpe, Liverpool;
N. H. J. Miller, Würzburg;
Römcke, Erkner;
Dr. E. Flechsig, Dr. B. Schulze, } Breslau;
Peter Schumann, Atlanta, Georgia;
L. Kadlčik, A. Jal, J. Wiesner, H. Petřzilka, } Prag;
W. L. Grodwin, Bristol;
Dr. Eduard Surauw, Carl Setzer, } Basel;
Wm. C. Howard, Bonn;
Paul Beck, Berlin;
Edm. Neugebauer, Warschau;
C. Pape, C. F. Roth, Ludw. Schrader, } Kiel;
Paul Boessneck, Berlin;
Paul Böttiger, Elberfeld;
N. G. Blattner, Loos;
Dr. H. Becker, Dr. Balduin v. Herff, Edw. Kayser, Heinr. Orth, Heinr. Reinhardt, } Darmstadt;
Jos. Mattauch, Saint-Aubin-Epinay près Rouen;
A. Hebebrand, F. Brauns, } Marburg;
Fr. Rothamel, Frankfurt a/M.;
C. Baerwald, Berlin;
J. v. Mering, Strassburg i/E.;
Max Kuyrim, Berlin;
Dr. Theodor Huth, Mülhausen i/E.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Iwan Tschelzoff, Prof. d. Chemie a. d. Minenschule in Kronstadt (durch G. Wagner und D. Pawlow);

Hans Bosshard, Zürich (durch V. Meyer und F. P. Treadwell);

T. Takamatsu, Berlin (durch S. Gabriel und Hans Müller);

Charles Kraemer, Ernest Chuard, } Assistenten am chem. Lab. d. Acad. zu Lausanne (durch H. Brunner und E. Schmidt);

Albert Ehrlich, Berlin (durch S. Gabriel und P. J. Meyer);

Heinr. Engelhardt, Mülhausen i/E. (durch E. Nölting und Ch. de la Harpe);

Dr. Rud. Knietsch, Basel
Dr. Albert Fèvre, Paris
J. J. Hummel, Leeds } (durch R. Bindschedler und R. Gnehm).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

390. Agriculture — Annual Report of the Commissioner of — for the Year 1880. Washington 1881.

391. Clarke, Frank Wigglesworth. A recalculation of the atomic weights. [Smithonian miscellaneons collections. 441. The constants of Nature; part V.] Washington 1882. Von der Smithonian Institution.

1273. Eykman, J. F. Beitrag zur Kenntniss der Papaveraceen-Alkaloide. Yokohama 1881. (Verf.)

1274. Jacobson, Paul. Ein Beitrag zur Kenntniss der β-Reihe des Naphtalins, besonders des β-Naphtochinons. Inaug.-Diss. Berlin (1882). (Verf.)

1275. Jorissen, M. A. Recherche de l'huile de fusel (alcool amylique etc.) dans l'alcool commercial, les eaux-de-vie, etc. Sep.-Abdr. (Verf.)

1276. Pawlewski, Bronisław; O krytycznych temperaturach płynów. (Ueber die kritischen Temperaturen von Flüssigkeiten.) Sep.-Abdr. Lwów 1882. (Verf.)

1277. Walter, Johann. Ein Beitrag zur Kenntniss des Picens und des Petroleums. Inaug.-Diss. (Zürich.) Basel 1881. (Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Mittheilungen.

106. B. E. Dietzell: Ueber die Entbindung von freiem Stickstoff bei der Fäulniss.

[Mittheilung aus dem landwirthschaftl. Laboratorium in Augsburg.]

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

Schon früher haben eine Anzahl Forscher wahrgenommen, dass der Stickstoff beim Faulen stickstoffhaltiger Stoffe aus dem gebundenen in den freien Zustand übergeht: J. M. Reizet beim gährenden Stallmist, Lawes, Gilbert und Pugh beim Faulen von Getreidekörnern, J. König bei Knochenmehl und Fleisch. Dem gegenüber begegnet man in der einschläglichen Literatur mehrfach der Angabe, Hüfner habe die Unrichtigkeit dieser Beobachtung dargethan. Bei den diesbezüglichen Versuchen Hüfner's wirkten indess lediglich Fibrin, Wasser und Sauerstoff auf einander ein, während die Einmischung etwaiger Lebensprocesse niederer Organismen auf's Gründlichste vermieden wurde [1]). Fäulniss ohne lebende Organismen ist aber nach den Untersuchungen von Schwann und Helmholtz eine contradictio in adjecto und daher vermag diese Arbeit über Vorgänge des Fäulnissprocesses einen Aufschluss nicht zu geben. Auch ich war veranlasst über die Frage einer Ausscheidung von freiem Stickstoff bei der Fäulniss einige Versuche auszuführen, über die ich mir im Nachstehenden eine kurze Mittheilung mit dem Bemerken gestatte, dass eine ausführliche Darlegung dieser Versuche in der Zeitschrift des landwirthschaftlichen Vereins für Bayern bevorsteht.

Nachdem die betreffenden Substanzen auf den für die richtige Probeentnahme erforderlichen Feinheitsgrad gebracht waren, wurden beim Versuch I 2687.8 g getrocknetes Blut mit 1274.5 g Kuhharn in einer circa 12 L fassenden Flasche auf's Sorgfältigste gemischt, die Mittelprobe genommen und das Gewicht der nach der Probeentnahme verbleibenden Versuchssubstanz (3822.3 g) ermittelt. Die Flasche wurde mit einem Gummistopfen luftdicht verschlossen, durch den zwei gut schliessende Röhren gingen, von denen die eine bis auf den Boden des Gefässes reichte, während die andere unter dem Stopfen endigte. Letztere stand in Verbindung mit einem Knop-Arendt'schen Stickstoffapparat, der titrirte Schwefelsäure enthielt. Die bis auf den Boden reichende Röhre war ausserhalb der Flasche ebenfalls mit einem Apparat verbunden, der Schwefelsäure enthielt, um aus der in die Flasche nachfliessenden atmosphärischen Luft einen etwaigen Ammoniakgehalt zu entfernen. Der so hergestellte und gefüllte Apparat blieb dann ein Jahr lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, während welcher Zeit mehrmals Luft durch ihn geleitet wurde. Dann

[1]) Journ. f. pract. Chemie 13, 295.

wurde wieder das Gewicht der Versuchssubstanz bestimmt und in gehöriger Weise die Mittelprobe genommen.

Beim Versuch II wurden 3808.0 g Versuchssubstanz, entstammend einer Mischung von 1727.2 g Blut, 797,9 g Kuhharn, und 1445 g Gyps in derselben Weise behandelt.

Zum Versuch III wurden 5437.0 g Substanz, aus einer Mischung von 3694.3 g trockenem Boden, 1695 g Wasser, und 400.5 g Blut verwandt.

Beim Versuch IV wurden 5944.5 g Substanz angewandt, nach der Probeentnahme erhalten aus 2051.5 g Blut, 1829 g kohlensauren Kalk 2356.5 g Kuhharn. Von den Mittelproben wurden gewisse Quantitäten abgewogen, mit Oxalsäure im Ueberschuss versetzt und getrocknet. Die lufttrockene Substanz wurde gewogen, gemahlen, und von derselben die für die Stickstoff- und Ammoniakbestimmungen erforderlichen Quantitäten abgewogen. Der Stickstoff wurde durch Verbrennen mit Natronkalk, das Ammoniak durch Destillation mit Magnesiumoxyd bestimmt. Salpetersäure oder salpetrige Säure konnte beim Abschluss der Versuche in keiner Substanz nachgewiesen werden.

Das Resultat dieser Versuche war, dass beim Versuch I 5.04 pCt. des in organischer Form vorhanden gewesenen Stickstoffs entbunden worden war. Beim Versuch II 17.07 pCt.; beim Versuch III 9.90 pCt.; beim Versuch IV 8.97 pCt.

Geht nun der gebundene Stickstoff bei der *Fäulniss in der That* als freier Stickstoff verloren oder verflüchtigen sich stickstoffhaltige Verbindungen, die mir unbekannt sind? Um diese Frage zu entscheiden, habe ich, nachdem die Versuchsflaschen wieder Monate lang gestanden hatten, die in ihnen enthaltenen Gase durch verdünnte Schwefelsäure, dann über glühenden Natronkalk und titrirte Schwefelsäure geleitet. Ich habe auch einen neuen Versuch (Blut und Kuhharn) in den Gang gebracht und die aus ihm sich entwickelnden Gase in eben beschriebener Weise tagelang entweichen lassen. In allen Fällen blieb die zuletzt vorgelegte Schwefelsäure unverändert.

Nachdem durch die vorerwähnten Versuche und Untersuchungen eine Elimination des Stickstoffs bei der Fäulniss dargethan war, suchte ich die Processe kennen zu lernen, mit welchen dieser Vorgang verbunden ist. Es wurde daher ein neuer Versuch mit getrocknetem Blut und Kuhharn angestellt (Mengenverhältniss, Versuchsflasche und Behandlung wie bei Versuch I) und nach Verlauf von 2 Monaten in der Versuchssubstanz primäre Amine, Leucin und freie salpetrige Säure nachgewiesen.

Während primäre Amine, Leucin als regelmässige Fäulnissprodukte der Eiweisskörper schon seit langer Zeit bekannt sind, und auch Nitrite schon mehrfach bei der Fäulniss wahrgenommen wurden,

scheint mir das hierbezügliche Auftreten freier salpetriger Säure eine neue Beobachtung zu sein. Bei der Einwirkung von Bacterien auf Traubenzucker und Kalium- oder Natriumnitrat hat allerdings bereits E. Meusel freie salpetrige Säure nachgewiesen [1]).

Bei den hier in Rede stehenden Fäulnissversuchen ist das Auftreten freier salpetriger Säure auf einige im Nachfolgenden erörterte chemische Processe zurückführen.

Aus den Nitriten wird selbst durch sehr verdünnte Essigsäure die Säure in Freiheit gesetzt. So bringt z. B. ein Wasser, das nur 0.03 pCt. Essigsäure enthält, in einer mit Jodzinkstärkelösung versetzten, wässerigen Lösung von Kaliumnitrit nach kurzer Zeit starke Blaufärbung hervor. Die Controlprobe blieb auch nach tagelangem Stehen farblos. Flüchtige Fettsäuren aber bilden einen Hauptbestandtheil der Produkte, in welche die Eiweisskörper des Blutes bei der Fäulniss gespaltet werden (vergl. Alexander Müller, Journ. für prakt. Chem. Bd. 70, S. 65), und es darf daher in ihnen so lange wie die saure Reaktion in der faulenden Masse vorherrscht [2]), die unmittelbare Veranlassung zum Freiwerden der salpetrigen Säure gesehen werden.

Ein anderer Process, der das Austreten der Säure aus den salpetrigsauren Salzen verursacht, ist aus folgenden Versuchen ersichtlich:

I. 10 g Calciumcarbonat, 0.2 g Kaliumnitrat und 5 ccm destillirtes Wasser wurden durchmischt. Brachte man in diese Masse Jodzinkstärkepapier, so trat am oberen, aus der Masse hervorragenden Ende des Papiers starke Blaufärbung nach einiger Zeit ein. Dasselbe war der Fall, wenn der Zusatz auf 30 oder 40 ccm erhöht wurde. Zur Controle wurden 10 g Calciumcarbonat mit 5 ccm Wasser angefeuchtet und mit Jodzinkstärkepapier geprüft. Die Reaktion trat nicht ein. Auch das Kaliumnitrit war frei von freier Säure.

Hierauf wurde Calciumnitrit dargestellt. Eine Lösung von Kaliumnitrit wurde mit Silbernitrat gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mit kochendem behandelt und wieder abfiltrirt. Aus dem erkaltenden Filtrat krystallisirt das salpetrigsaure Silber in Form von gelben Nadeln aus. Dasselbe wurde in heissem Wasser gelöst, mit Chlorcalcium gefällt und das entstandene Chlorsilber abfiltrirt.

Das Filtrat diente zu folgenden Versuchen:

II. In einen Theil desselben wurde nach Zusatz von Jodzinkstärkelösung Kohlensäure eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde sehr bald

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1653.

[2]) Die Reaktion der Versuchsmischung war in den ersteren Wochen eine saure, in den letzteren alkalisch.

blau gefärbt. Zur Controle wurde ein anderer Theil der Calciumnitritlösug mit Jodzinkstärkelösung versetzt. Eine Reaktion trat selbst nach tagelangem Stehen nicht ein.

III. Calciumnitritlösung wurde mit einer wässerigen, klaren Lösung von Calciumcarbonat vermischt, Jodzinkstärkelösung zugesetzt und Kohlensäure eingeleitet. Auch hier trat keine Reaktion ein.

IV. Liess man aber einen Theil der unter III. aufgeführten Mischung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so trat die für freie salpetrige Säure charakteristische Reaktion auf.

Nach diesen Versuchen verhält sich das Calciumnitrit der Kohlensäure gegenüber wie folgt: Das Calciumnitrit wird durch Kohlensäure zersetzt. Ist neben Calciumnitrit Calciumcarbonat in Lösung, so wird die salpetrige Säure nicht frei. Beim Verdunsten dieser Lösung findet dies indess unter Abscheidung von Calciumbarbonat statt.

Beim Versuch I. hatte eine Wechselwirkung zwischen Kaliumnitrit und Calciumcarbonat stattgefunden und das entstandene Calciumnitrit war dann durch die Kohlensäure der Atmosphäre zersetzt worden.

Mit dem Nachweis freier, salpetriger Säure, Leucins und primärer Amine ist auch der Uebergang von gebundenem Stickstoff in die elementare Form bei diesen Fäulnissversuchen aufgeklärt.

Das Leucin geht mit der salpetrigen Säure unter Wasserabspaltung in Leucinsäure über, während der Stickstoff sich paarweise aneinander lagert und als Molekül ausfällt, eine Zersetzung, die so glatt verläuft, dass dieselbe zur Bestimmung des Leucinstickstoffs benutzt wird [1]).

Bei der Einwirkung salpetriger Säure auf primäre Amine wird Stickstoff frei [2]), und nach E. Kern [3]) und E. Schulze werden Ammoniaksalze schon in der Kälte durch salpetrige Säure unter Austritt des Stickstoffs zum Theil zersetzt.

Auch werden die primären Amine noch dadurch eine Stickstoffelimination veranlassen, dass sie aus Ammoniumnitrat das Ammoniak austreiben und mit der salpetrigen Säure zerfallen. In der Verhinderung dieser Einwirkung und des Auftretens freier, salpetriger Säure liegt daher auch das Mittel, einem Stickstoffverlust bei der Fäulniss vorzubeugen.

Aus den vorerwähnten Versuchen mit Calciumcarbonat und Kaliumnitrit, sowie aus denen mit Calciumnitrit, Kohlendioxyd und Calcium-

---

[1]) R. Sachse, Landw. Versuchsstat. Bd. XVII, S. 327.

[2]) A. W. Hofmann, Ann. der Chem. und Pharm. LXXV, 363 ff. — V. Meyer und Fr. Forster, diese Berichte IX, 536. — V. Meyer, J. Barbieri und Fr. Forster, diese Berichte X, 130.

[3]) Landw. Versuchsstat. Bd. XXIV, S. 368.

carbonat ergiebt sich, dass überschüssiges Calciumcarbonat nur dann das Freiwerden der salpetrigen Säure durch Kohlendioxyd zu verhindern vermag, wenn es in Lösung vorhanden ist. Wie auf Calciumnitrit, so wird Kohlendioxyd auch auf die Nitrite aller der Metalle einwirken, die im Verhalten ihrer kohlensauren Verbindungen zum Wasser mit dem Calciumcarbonat übereinstimmen. Hieraus erklärt es sich, warum weder das Calciumcarbonat noch der Erdboden in den Fäulnissversuchen IV. und III. eine Entbindung von Stickstoff zu verhindern vermochten, und vollkommen im Einklang steht hiermit ein Versuchsresultat, das J. König in seinem Kreislauf des Stickstoffs S. 15 anführt. Derselbe brachte Knochenmehl und Boden einmal sehr feucht mit 600 ccm Wasser, dann mehr trocken mit 300 ccm Wasser zusammen; der Versuch wies in der That im letzteren Falle einen Verlust an Stickstoff auf, im ersteren dagegen nicht.

In Gegenwart von Calciumcarbonatlösung kann weder eine Ammoniumnitritbildung stattfinden, noch vermögen freie, Nitrite zersetzende Fettsäuren aufzutreten.

Zur Vermeidung des beträchtlichen Stickstoffverlustes bei der Fäulniss dürfte es sich daher empfehlen, organische, stickstoffhaltige Düngemittel, wie getrocknetes Blut, Knochenmehl, Fischguano u. dergl. vor ihrer Verwendung in den Behältern, in welchen die flüssigen Exkremente der Hausthiere aufgesammelt werden, unter Zusatz einer gehörigen Menge von Kalk bis zum Verschwinden der salpetrigen Säure faulen zu lassen.

107. G. Damm und L. Schreiner: Ueber Resorcinfarbstoffe.

(Eingegangen am 25. Februar; verlesen in der Sitzung am 28. Februar von Hrn. A. Pinner.)

Die grossen Aehnlichkeiten im Verhalten der Bernsteinsäure und Phtalsäure veranlassten uns auf den Vorschlag des Herrn Prof. v. Marse das Verhalten der Bernsteinsäure resp. ihres Anhydrites gegen die Phenole bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln zu studiren.

Trotz vielfach abgeänderter Versuche konnte ein dem Phenol-Phtaleïn homologer Körper nicht erhalten werden; es entstand stets eine schwarze Masse, aus der sich die Bernsteinsäure leicht wiedergewinnen liess. — Dagegen bildete sich nach mehrstündigem Schmelzen von Bernsteinsäure-Anhydrit mit Resorcin im Luftbad bei 140° ein dem Fluoresceïn sehr ähnlicher Körper. Weit leichter erhält man denselben, wenn man Schwefelsäure oder Chlorzink zur Schmelze setzt, und kann alsdann

mit dem gleichen Erfolg statt des Anhydrits auch die Bernsteinsäure anwenden. — Während wir noch mit der Untersuchung dieses Körpers beschäftigt waren, fanden wir, dass derselbe bereits unter dem Namen: Malins Substanz von Baeyer[1]) erwähnt wird, jedoch noch nicht näher untersucht zu sein scheint.

Unsere Untersuchung lieferte nicht das gewünschte Resultat. Die Elementaranalyse des vielfach gereinigten und gut getrockneten Körpers ergab nur 64.28, 64.25, 64.20, 64.45 pCt. Kohlenstoff statt der berechneten 67.60 pCt., während der Wasserstoff im Durchschnitt 4.35 pCt. statt 4.23 pCt. lieferte. — Der braune amorphe Farbstoff ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. In concentrirten heissen Salzlösungen besonders Chlorzinklösung löst er sich in geringer Menge und scheidet sich beim Erkalten in blutroth durchscheinenden, metallisch glänzenden Krystallen aus. In Alkalien löst er sich mit einer das Fluorescein an Intensität übertreffenden grünen Fluorescenz. Das neutrale Natriumsalz gibt mit Metallsalzen schön gefärbte Niederschläge, von welchen wir den des Bleies untersucht haben. Die Resultate kommen der Formel $Pb_2C_{48}H_{38}O_{18}$ sehr nahe, doch glauben wir von näheren Mittheilungen einstweilen Abstand nehmen zu müssen. Mit Brom verbindet sich der Körper sehr leicht zu einem dem Eosin sehr ähnlichen Körper, dessen Natriumsalz Wolle und Seide fast ebenso wie Eosin, nur mit einem Strich in's Blaue färbt.

Die Vereinigung von Pyrogallol und Bernsteinsäure geht ebenfalls bei Gegenwart wasserentziehender Mittel sehr regelmässig vor sich und es resultirt eine braunschwarze, ebenfalls krystallisirbare Verbindung, die sich in Ammoniak mit violetter, in Natronlauge mit blauer Farbe löst, also dem Gallein ähnliche Eigenschaften besitzt.

Auch Weinsäure bildet leicht, mit Resorcin und Chlorzink geschmolzen, einen in alkalischer Lösung fluorescirenden Farbstoff, und ebenso geben Citronensäure, Glycerin, Oxamid, ja sogar Dextrin, Traubenzucker und Rohrzucker braunrothe Körper, die sich in Alkalien mit grüner bis blauer Fluorescenz lösen. Endlich fanden wir, dass völlig reines Resorcin, mit Chlorzink im Luftbade längere Zeit auf 140° erhalten, sich wie es scheint quantitativ in einen in Alkalien mit intesiv grüner Fluorescenz und orangerother Farbe lösenden Körper verwandelt.

Es liegt nun die Vermuthung sehr nahe, dass alle genannten Reaktionen auf dieser letzteren basiren, und dass allen jenen Farbstoffen dieser beigemengt ist, ja dass einige derselben vielleicht nur aus diesem bestehen. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, das Produkt des Resorcins beim Erhitzen mit Chlorzink einer Untersuchung

---

[1]) Diese Berichte IV, 664.

zu unterwerfen und sind einstweilen noch mit der Reindarstellung desselben beschäftigt, indess sehen wir uns durch die Mittheilung des Herrn H. Brunner (Heft II, 174), welcher aus Nitrobenzol und Resorcin bei Gegenwart von Schwefelsäure und Chlorzink eine unseren Farbstoffen vollkommen ähnliche Verbindung erhielt, zu dieser einstweiligen Veröffentlichung veranlasst. —

Stuttgart, den 23. Februar 1882.

Chem. technol. Laboratorium des Polytechnikums.

108. W. La Coste: Zur Kenntniss der Halogenderivate des Chinolins.

(Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 5. Merz; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da die direkte Darstellung des Mono- und Dibromchinolins durch Bromiren von salzsaurem Chinolin sehr umständlich und zeitraubend ist, und überdies wegen der gleichzeitig, selbst bei Anwendung eines Ueberschusses an Chinolinsalz in grosser Menge entstehenden, höher bromirten Produkte nur eine schlechte Ausbeute liefert, so war ich schon seit einiger Zeit damit beschäftigt, eine vortheilhaftere Methode zur Gewinnung der beiden Bromchinoline und entsprechender Chlorverbindungen ausfindig zu machen und habe dieselbe auch in einer geeigneten Abänderung des von Skraup zur Darstellung des Chinolins angegebenen Verfahrens gefunden.

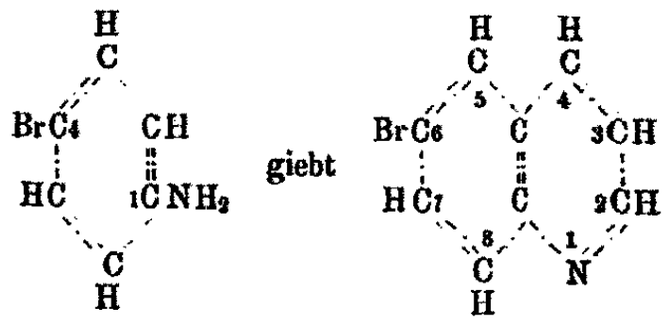
Die Untersuchung der auf diese Weise erhaltenen Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen, eine in Heft 3 dieser Berichte erschienene Abhandlung von Friedländer und Ostermaier: Ueber Carbostyril und ein aus diesem dargestelltes Monochlorchinolin veranlasst mich jedoch, schon jetzt meine in dieser Richtung angestellten Versuche mitzutheilen.

Wird *p*-Bromanilin, wie man es durch Bromiren einer kalten, verdünnten wässrigen Lösung von Acetanilid erhält, mit *p*-Bromnitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure am aufwärts gerichteten Kühler erhitzt, so tritt zwar nach einiger Zeit eine lebhafte Reaktion ein, in dem erhaltenen Einwirkungsprodukt findet sich jedoch nur eine sehr geringe Menge Bromchinolin. Da das Bromnitrobenzol im Verlauf der Reaktion zum grössten Theil in den Hals des Kolbens und in den Kühler sublimirt, und dadurch der Zersetzung entgeht, so suchte ich dem durch Anwendung von Nitrobenzol an Stelle von Bromnitrobenzol vorzubeugen, obwohl auf diese Weise ein chinolinhaltiges Produkt zu

erwarten stand. Es zeigte sich jedoch, dass trotz der Verwendung von Nitrobenzol nur Bromchinolin und keine Spur von Chinolin entstanden war. Dieses auffallende Verhalten ist geeignet, den bei der Entstehung des Chinolins verlaufenden Process aufzuklären, denn es ergiebt sich daraus als sehr wahrscheinlich, dass bei der Chinolinbildung in erster Linie nur das Anilin, beziehungsweise seine Derivate in Betracht kommen, während die Nitroverbindung erst in zweiter Linie zur Oxydation des bei der Wechselwirkung von Anilin und Glycerin bei Gegenwart von Schwefelsäure auftretenden Wasserstoffs Verwendung findet.

Wie aus einer Reihe in dieser Richtung angestellter Versuche hervorgeht scheint diese vereinfachte Methode zur Darstellung von Chinolinderivaten allgemeiner Anwendung fähig, was von einigem praktischen Interesse ist, weil die Darstellung complicirt zusammengesetzter Nitroverbindungen mit bestimmter Stellung der Gruppen oft eine schwierige Aufgabe ist.

Zur Darstellung des Bromchinolins wurden 86 g Bromanilin mit der entsprechenden Menge Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol vorsichtig erhitzt, bis die ziemlich stürmisch verlaufende Reaktion einzutreten begann, die später durch gelindes Erhitzen zu Ende geführt wurde. Aus dem mit Wasser verdünnten Reaktionsprodukt wurde zunächst durch Destillation das unveränderte Nitrobenzol entfernt, wobei zuletzt eine im Kühler krystallinisch erstarrende Masse überging, die sich als Dibromchinolin erwies, dessen Entstehung auf einen Gehalt des *p*-Bromanilins an Dibromanilin zurückzuführen ist. Als mit den Wasserdämpfen nichts mehr überdestillirte, wurde der Destillationsrückstand alkalisch gemacht und das abgeschiedene Monobromchinolin mit Hilfe eines lebhaften Dampfstromes übergetrieben; die so erzielte Ausbeute war eine sehr günstige, sie betrug etwa 70 g an reinem Monobromchinolin. Nach dem Entwässern mit Kalihydrat siedet es constant bei 276—278°; der Siedepunkt des durch Bromiren von Chinolin erhaltenen Produktes wurde etwas niederer, bei etwa 270° gefunden. In dem aus *p*-Bromanilin erhaltenen Bromchinolin muss seiner Entstehung nach das Brom dem Stickstoff gegenüber die Stellung 1 : 6 einnehmen:



In der verdünnten salzsauren Lösung der Base bringt Platinchlorid einen aus feinen Nädelchen bestehenden, flockig krystallinischen Niederschlag hervor, der beim Trocknen bei 100—105° 4.34 pCt. H_2O verliert; ein Salz von der Zusammensetzung $(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ würde 4.16 pCt. H_2O verlangen. Die Platinbestimmung im getrockneten Salz ergab:

	Gefunden		Berechnet für $(C_9H_6BrNHCl)_2PtCl_4$
Pt	23.60	23.61	23.82 pCt.

Beim Verdunsten der Lösung des salzsauren Bromchinolins erhält man das Salz in kleinen Nadeln, während sich die durch Bromiren von Chinolin entstehende Verbindung leicht in grossen Krystallen erhalten lässt.

Das Brom ist in diesem Bromchinolin sehr fest gebunden und lässt sich beim Erhitzen mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur nicht durch Aethoxyl ersetzen; erhitzt man stärker auf 160—170°, so erfolgt zwar Umsetzung, doch entsteht dabei nicht der Aethyläther des Oxychinolins, sondern es wird Chinolin zurückgebildet. Eine Platinbestimmung in dem aus demselben dargestellten bei 100—105° getrockneten Platindoppelsalz lieferte:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4$
Pt	29.28	29.44 pCt.

Gleichzeitig entstehen bei dieser Reaktion harzartige Produkte in beträchtlicher Menge, aus denen ich jedoch bis jetzt noch keine fassbare Substanz habe isoliren können. Da diese Körper jedoch auf Platin und Silbersalze reducirend wirken, so dürfte die Entstehung derselben wohl auf die Bildung von Aldehyd, beziehungsweise von Condensationsprodukten desselben zurückzuführen sein; die Reaktion würde dann verlaufen entsprechend der Gleichung:

$$C_9H_6BrN + NaOC_2H_5 = NaBr + C_9H_7N + C_2H_4O.$$

Das vorerwähnte Dibromchinolin, welches ich neben Monobromchinolin erhalten habe, krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, die unzersetzt flüchtig sind und bei 100—101° schmelzen, während die durch Einwirkung von Brom auf Chinolin erhaltene Verbindung bei 124—126° schmilzt. Das aus der alkoholischen Lösung der Substanz auf Zusatz von Platinchlorid sich ausscheidende Platindoppelsalz entspricht der Formel: $(C_9H_5Br_2NHCl)_2PtCl_4$

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.22	20.01 pCt.

In der für das Bromchinolin angegebenen Weise lässt sich aus Parachloranilin unter Anwendung von Nitrobenzol leicht ein Monochlorchinolin[1]) (Benzchlorchinolin, nach der von Skraup einge-

[1]) Also ein Isomeres der von Friedländer und Ostermaier dargestellten Verbindung.

führten Bezeichnungsweise) mit der Stellung 1:6 darstellen und die Ausbeute ist ebenfalls eine sehr befriedigende, denn 19 g $C_6H_4{<}^{NH_2\ (1)}_{Cl\ \ (4)}$ lieferten nahezu das gleiche Gewicht von reinem Monochlorchinolin. Dasselbe ist eine bei 256° siedende Flüssigkeit von schwachem, aromatischem Geruch, die unmittelbar nach der Destillation farblos ist, sich aber rasch gelb und nach einigem Stehen braun färbt. Mit verdünnter Salzsäure bildet es ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz, das in feinen, farblosen Nadeln krystallisirt; die verdünnte Lösung desselben giebt auf Zusatz von Platinchlorid einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $(C_9H_6ClN.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ entspricht:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.71	4.63 pCt.

Die Platinbestimmung in dem bei 100—105° getrocknetem Salz ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_6ClN\,HCl)_2PtCl_4$
Pt	26.50	26.69 pCt.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Chlorchinolin schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 100° zu einer gelben, krystallinischen Masse, die in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich ist und aus dieser Lösung durch Aether ausgefällt werden kann. Die Verbindung zeigt bei weitem nicht das ausgezeichnete Krystallisationsvermögen des Bromchinolinmethyljodids, denn beim Verdunsten der wässrigen oder alkoholischen Lösung erhält man sie nur in hellgelben, krystallinischen Krusten, die auf dem Platinblech erhitzt unter Zersetzung schmelzen; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel des Chlorchinolinmethyljodids $C_9H_6ClN{<}^{CH_3}_{J}$:

	Gefunden	Berechnet
J	41.44	41.57 pCt.

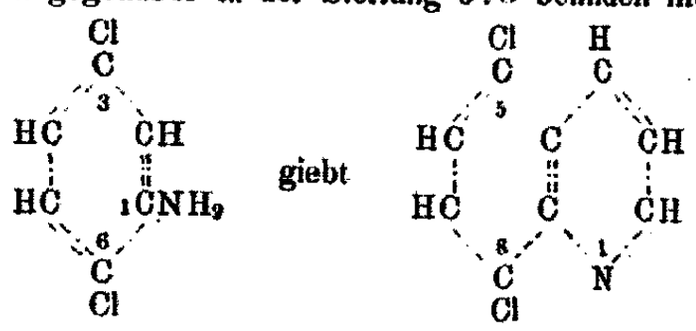
Durch Behandeln seiner wässrigen Lösung mit frisch gefälltem Chorsilber geht das Jodid leicht in das Chlorid über, das mit Platinchlorid eine orangegelbe, krystallinische Doppelverbindung von Chlorchinolinmethylplatinchlorid $(C_9H_6ClNCH_3Cl)_2PtCl_4$ liefert:

	Gefunden	Berechnet
Pt	25.47	25.62 pCt.

Um festzustellen, ob sich bei der Darstellung von Substitutionsprodukten des Chinolins das Nitrobenzol allgemein an Stelle der entsprechenden Nitroverbindungen benutzen lässt, habe ich eine Reihe von Versuchen begonnen (mit deren Durchführung ich gegenwärtig noch beschäftigt bin) und bis jetzt sehr günstige Resultate erzielt.

Einige der auf die genannte Weise erhaltenen Chinolinverbindungen mögen vorläufig an dieser Stelle Erwähnung finden.

Paradichlorbenzol wurde in Dichloranilin und dieses durch Erhitzen mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure in Dichlorchinolin übergeführt, in dem sich seiner Entstehung zu Folge die Chloratome dem Stickstoff gegenüber in der Stellung 5:8 befinden müssen:



Die Verbindung bildet, aus Alkohol krystallisirt, kurze, concentrisch vereinigte, farblose Nadeln, die bei 92—93° schmelzen und beim Erhitzen unzersetzt flüchtig sind; aus Aether, in dem die Verbindung ebenso wie in Alkohol leicht löslich ist, scheidet sich das Dichlorchinolin bei langsamem Verdunsten in farblosen, langen, schmalen Tafeln aus.

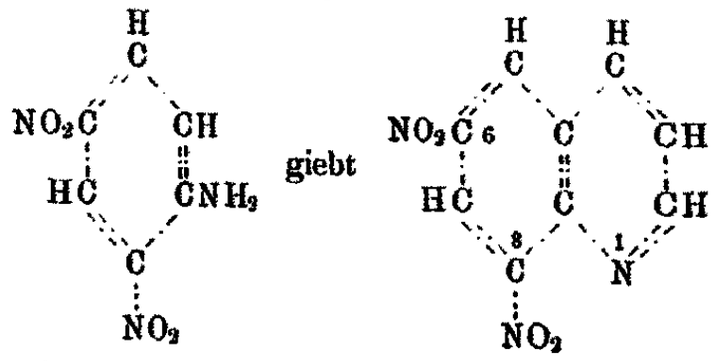
Ein isomeres Dichlorchinolin wurde aus dem durch Einwirkung von Chlor auf Acetanilid entstehenden Dichloranilin gewonnen; dasselbe ist in Alkohol schwerer löslich als das vorherbeschriebene, und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel leicht in langen, feinen, farblosen Nadeln, die bei 103—104° schmelzen. Von beiden Verbindungen wurden die durch Platinchlorid aus alkoholischer Lösung ausgefällten Platindoppelsalze analysirt, deren Zusammensetzung der Formel $(C_9H_5Cl_2NHCl)_2PtCl_4$) entspricht:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Pt	24.29	24.18	24.41 pCt.

Dinitrochinolin. Da bei der grossen Beständigkeit des Chinolins die Darstellung eines Dinitroderivates durch Einwirkung von Salpetersäure voraussichtlich nur schwer durchführbar sein wird, so war es von einigem Interesse, festzustellen, ob Nitroderivate des Anilins in gleicher Weise wie die Halogenderivate mit Glycerin und Schwefelsäure reagiren und so auf indirectem Wege die Darstellung mehrfach nitrirter Chinoline ermöglichen. Das zu diesem Versuche verwendete Dinitranilin wurde durch Erhitzen von Bromdinitrobenzol $C_6H_3 \begin{matrix} Br \\ (NO_2)_2 \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2.4) \end{matrix}$ mit alkoholischem Ammoniak dargestellt. Beim Erhitzen der Verbindung mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol verläuft die Reaktion genau wie bei den andern Anilinderivaten; zur Gewinnung des entstandenen Dinitrochinolins wird aus dem Reaktionsprodukt zunächst unverändertes Nitrobenzol abdestillirt und dann der

beim Verdünnen des Rückstandes mit viel Wasser sich ausscheidende, braunschwarze Niederschlag unter Anwendung von Thierkohle mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann die Verbindung in langen, feinen, glänzenden, braunen Nadeln, die bei 149—150° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen auf dem Platinblech schwach verpuffen.

Die beiden Nitrogruppen müssen der Bildung entsprechend dem Stickstoff gegenüber die Stellung 6 : 8 einnehmen.

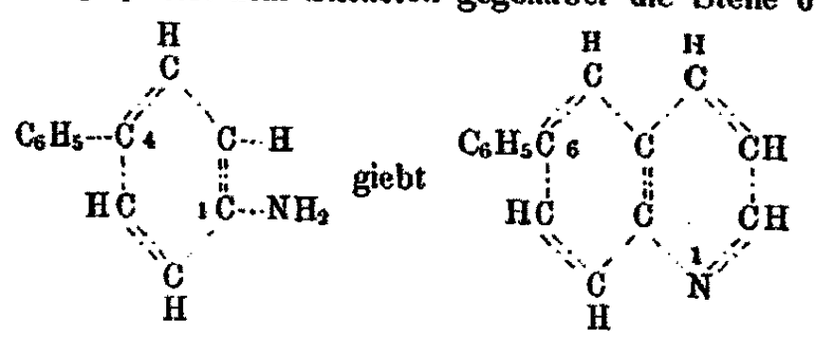


Die Analyse der Verbindung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5(NO_2)_2N$
C	49.05	49.31 pCt.
H	2.55	2.28 »
N	18.80	19.17 »

Auch Mononitroderivate des Chinolins werden sich sicher auf diese Weise leicht erhalten lassen.

Phenylchinolin: Diese Verbindung wurde aus Paraamidodiphenyl, $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2\ (1) \\ C_6H_5\ (4) \end{matrix}$, in der gleichen Weise wie die übrigen Derivate dargestellt; das Reaktionsprodukt wird nach dem Verjagen des Nitrobenzols alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt, und der beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand aus Petroleumäther umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise das Phenylchinolin in farblosen, zu Rosetten vereinigten, rhombischen Tafeln, die bei 108 bis 109° schmelzen; mit den Wasserdämpfen ist die Verbindung nicht flüchtig, bei hoher Temperatur ist sie jedoch anscheinend ohne Zersetzung destillirbar. Der Entstehung zu Folge nimmt im Phenylchinolin der C_6H_5-Rest dem Stickstoff gegenüber die Stelle 6 ein:



Die Analyse der Verbindung lieferte folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6(C_6H_5)N$
C	87.82	87.80 pCt.
H	5.63	5.36 »

In verdünnter Salzsäure ist das Phenylchinolin leicht löslich, das entstandene Salz krystallisirt aber nicht, sondern hinterbleibt beim Verdunsten als harzartige Masse; in der wässrigen Lösung des Salzes bringt Platinchlorid einen gelben Niederschlag hervor, der sich in heissem Wasser löst und sich beim Erkalten als orangegelbes, krystallinisches Pulver ausscheidet von der Zusammensetzung:

$$[C_9H_6(C_6H_5)NHCl]_2PtCl_4.$$

	Gefunden	Berechnet
Pt	23.84	24.00 pCt.

Auch ein Oxychinolin wurde nach dieser Methode dargestellt, doch sind die Versuche mit demselben noch nicht zum Abschluss gelangt.

Aachen, März 1882.

---

109. A. Bernthsen und G. Friese: Ueber normale Dithiurethane.

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

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

Vorbemerkung von A. Bernthsen. Die soeben erschienene Mittheilung von W. Will[1]) über die Jodkalkylverbindungen des Thiocarbanilids streift sehr nahe eine von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Friese unternommene Untersuchung über die Constitution der Thio- und Dithiocarbaminsäuren und der Thioharnstoffe, über welche ich noch nicht berichtet habe, weil ich glaubte, in früheren Publikationen[2]) genügend angedeutet zu haben, dass ich mich mit der genannten Frage beschäftige.

An sich sind mir W. Wills Untersuchungen[3]) recht willkommen, weil sie völlig auf den von H. Klinger und mir[4]), sowie von mir[5]) geschaffenen Grundlagen[6]) weiterbauen und nach von mir schon an-

---

[1]) Diese Berichte XV, 338; vergl. XIV, 1485.

[2]) Diese Berichte XII, 576; Verhandl. des naturhistor. Vereins zu Heidelberg, N. F. Bd. III, Heft 1, pag. 7.

[3]) Vergl. auch Rathke, diese Berichte XIV, 1774.

[4]) Daselbst X, 492; XII, 576.

[5]) Ann. Chem Pharm., Bd. 184, 192, 197; Habilitationsschrift; Heidelberg 1878.

[6]) Sowie den Arbeiten von O. Wallach und C. Liebermann.

gewandten Methoden Resultate ergeben haben, die meine bezüglichen Ansichten in ähnlicher Weise unterstützen, wie ich selbst sie durch die unten beschriebenen Versuche zu unterstützen wünsche und durch später Mitzutheilendes noch weiter begründen zu können hoffe.

Ich werde natürlich mein Studium des betreffenden Gebietes fortsetzen, so lange ich von demselben auf Grund meiner bisherigen Erfahrungen eine weitere Förderung der theoretischen Ansichten über Thioharnstoffe und (Thio-) Dithiocarbaminsäuren erhoffen darf.

Eine solche Förderung scheint mir grade auf dem sogleich darzulegenden Wege möglich, und ich hätte nur gewünscht, dass wir unsere Mittheilung erst später in abgerundeter Form hätten machen können.

Meine kürzlich veröffentlichte, vorwiegend theoretische Abhandlung[1]) über die Nomenclatur der näheren Derivate der Kohlensäure basiren auf folgenden Grundanschauungen bezüglich der Constitution der Thioharnstoffe, Thio-, Dithiocarbaminsäuren und ihrer Isomeren:

1) Die Thioharnstoffe, Thio- und Dithiocarbaminsäuren sind den normalen Thiamiden analog, besitzen also die Constitution:

a) $CS\langle^{NH_2}_{NH_2}$; b) $CS\langle^{NH_2}_{OH}$ und $CS\langle^{NH_2}_{SH}$.

(Alle Wasserstoffatome können in diesen und den folgenden Formeln durch Alkohol- u. s. w. Radikale vertreten sein.)

2) Zu jeder dieser Körperklassen giebt es eine Klasse isomerer Verbindungen: die Imidocarbaminthiosäuren (c), und die Imidocarbonmono- und -di-thiosäuren (d):

c) $C(NH)\langle^{NH_2}_{SH}$; d) $C(NH)\langle^{SH}_{OH}$ und $C(NH)\langle^{SH}_{SH}$.

Sie entsprechen den Wallach'schen Isothiamiden und den Imidothiosäuren von Pinner und von Bernthsen[2]). (Von ihnen sind bis jetzt nur solche bekannt, bei welchen die Schwefelwasserstoffgruppe ätherificirt ist.)

3) Die Einwirkung der Halogenalkyle auf die Thioharnstoffe (a) und die Thio-(Dithio-)carbaminsäuren (b) beruht darauf, dass aus ihnen additionelle Verbindungen entstehen, in welchen das eintretende Alkoholradikal sich an den Schwefel der (CS)-gruppe, das Halogen sich an deren Kohlenstoffatom bindet. Aus diesen Substanzen wird sodann, so lange sie noch ein Wasserstoffatom enthalten, leicht

---

[1]) Verhandl. des naturhist. Vereins zu Heidelberg, N. F. Bd. III, Heft 1; Ann. Chem. Pharm. 211, 85.

[2]) Vergl. Ann. Chem. Pharm., Bd. 197.

(durch Alkalien) Halogenwasserstoff abgespalten, indem sich Glieder der Klassen c oder d, also Imidothioäther, bilden [1]).

Dass in neuerer Zeit die Frage mehrfach ventilirt worden ist, ob die Thioharnstoffe und die Thiurethane nicht vielleicht die Constitution c resp. d besitzen, hängt zum grossen Theil damit zusammen, dass keine solche Substanzen bekannt sind, bei welchen alle Wasserstoffatome alkylirt sind. Man kennt bis jetzt weder einen Tetraalkylthioharnstoff [2])

$$C\begin{cases}=S\\ NR'_2\end{cases}\quad,$$

noch ein dialkylirtes Thi- oder Dithiurethan

$$C\begin{cases}NR'_2\\ =S\\ OR''\end{cases}\quad\text{resp.}\quad C\begin{cases}NR'_2\\ =S\\ SR''\end{cases}\quad;$$

wohl aber sind bekannt einige Isomere derselben:

$$C(NR'')\begin{cases}NR'_2\\ SR'\end{cases}^{3)}\quad\text{und}\quad C(NR)''\begin{cases}SR'\\ OR'\end{cases}^{4)}\quad.$$

Nur bei solchen völlig substituirten Verbindungen aber ist man im Stande, ihre Constitution aus den Spaltungsprodukten unzweifelhaft zu erschliessen, denn z. B. die Körper

$$CS\begin{cases}NHR''\\ NHR'\end{cases}\quad\text{und}\quad C(NR'')\begin{cases}NHR'\\ SH\end{cases}\quad\text{und}\quad C(NR')\begin{cases}NHR''\\ SH\end{cases},\ \text{oder}$$

$$CS\begin{cases}NHR'\\ SR''\end{cases}\quad\text{und}\quad C(NR')\begin{cases}SH\\ SR''\end{cases}$$

geben gleiche Spaltungsprodukte.

Ich habe mich daher bemüht, mit Herrn G. Friese solche völlig alkylirten Verbindungen der normalen Thioharnstoff- resp. Thio-(Dithio-)urethanreihe darzustellen [5]), einerseits um damit die Existenz

---

[1]) Die genauere Begründung dieser Ansicht habe ich in der oben citirten theoretischen Abhandlung (Verhandlungen des n. V. zu Heidelberg, Einleitung) geäussert.

[2]) Zwar hat M. Grodski kürzlich (diese Berichte XIV, 2754) den »Tetraäthylthioharnstoff« beschrieben, aber nach der Art seiner Bildung scheint mir nicht zweifelhaft, dass er die dem normalen Thioharnstoff isomere Verbindung $C(NC_2H_5)\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\ SC_2H_5\end{cases}$ repräsentirt. Leider hat M. Grodski nur weniges über seine Eigenschaften angegeben. Bei der Verseifung werden voraussichtlich nicht CO_2, SH_2 und $NH(C_2H_5)_2$, sondern CO_2, SHC_2H_5, $NH_2C_2H_5$ und $NH(C_2H_5)_2$, als Spaltungsprodukte resultiren.

[3]) S. Anm. 2 vor. Seite.

[4]) C. Liebermann, Annalen, Bd. 207.

[5]) Dahinzielende Versuche habe ich schon vor mehr als einem halben Jahre angekündigt. Verhandlungen des naturhist. Vereins zu Heidelberg, N. F. III. Bd., 1. Heft, pag. 7.

der Reihen (a) und (b) zu erweisen, andererseits um schon durch die Methode der Darstellung keinen Zweifel darüber zu lassen, dass die sich bildenden Verbindungen die $(CS)^{II}$-gruppe enthalten; ich verbinde damit die weitere Hoffnung, zeigen zu können, dass die Thioharnstoffe und Thi(Dithi)urethane diesen normalen, völlig substituirten, Verbindungen im chemischen Verhalten gänzlich entsprechen und daher auch aus diesem Grunde die normale. von mir vertretene, Constitution (a) resp. (b) besitzen [1]).

Bezüglich der Dithiocarbaminsäure ist es uns bereits gelungen, das angestrebte Ziel zu erreichen und ein völlig alkylirtes Dithiurethan, das

Aethylphenyldithiurethan, $CS<^{N(C_2H_5).(C_6H_5)}_{SC_2H_5}$,

darzustellen.

Seine Gewinnung lässt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

1) $CS(NHC_6H_5)_2 + C_2H_5J = C(NC_6H_5)<^{NHC_6H_5}_{SC_2H_5} + HJ$.

2) $C(NC_6H_5)<^{NHC_6H_5}_{SC_2H_5} + C_2H_5J = C(NC_6H_5)<^{N(C_2H_5)(C_6H_5)}_{SC_2H_5}$.

3) $C(NC_6H_5)<^{N(C_2H_5)(C_6H_5)}_{SC_2H_5} + CS_2 = CS<^{N(C_2H_5)(C_6H_5)}_{SC_2H_5} + C_6H_5NCS$.

Phenylimidophenylcarbaminthiäthyl $C(NC_6H_5)<^{NHC_6H_5}_{SC_2H_5}$.

Die nach Gleichung 1) dargestellte Base, (welche der Eine von uns, beiläufig bemerkt, schon vor mehreren Jahren als Jodwasserstoffsalz in Händen hatte) ist durch B. Rathke nach der von H. Klinger

[1]) Vor Kurzem haben Nencki und Sieber (J. pr. Ch. 25, 72) als Kriterium der Constitution der Thioharnstoffe ihr Verhalten gegen entschwefelnde Mittel hervorgehoben; sie schreiben solchen Thioharnstoffen, die sich nicht entschwefeln lassen, die Gruppe $(C{=}S)''$ zu. Dieses Kriterium ist aber nach meiner Meinung nicht unbedingt maassgebend, denn die Atomgruppe $\cdots C<^{NH}_{SH}$ wird sich voraussichtlich eben so leicht entschwefeln lassen wie $\cdots C<^{S}_{NH_2}$. Es wird interessant sein zu sehen, ob die völlig substituirten normalen Thioharnstoffe sich noch entschwefeln lassen. — Nebenbei bemerkt, dürften die von Nencki und Sieber (daselbst) gegebenen Constitutionsformeln für die Produkte der Einwirkung von Acetessigäther und von Dibrombrenztraubensäure sich schwerlich als zutreffend erweisen.

und mir angegebenen allgemeinen Methode erhalten und beschrieben worden[1]). Wir wollen hier über diesen so wohl charakterisirten Körper nur bemerken, dass das jodwasserstoffsaure Salz (das man bequem auch ohne Alkoholzusatz erhält), ausgezeichnet schön in rein weissen (nach Rathke fast weissen) Krystallen anschiesst, welche nach dem Trocknen (bei 70°) bei 157.5° schmelzen; dass auch die warme, wässrige Lösung desselben — was für die Darstellung der Base bequem, da es in kaltem Wasser sehr wenig löslich — mit Natronlauge gefällt werden darf; und dass beim Erhitzen mit Anilin sofort Merkaptan austritt, indem sich offenbar gleichzeitig Triphenylguanidin bildet.

Das beim mehrstündigen Erhitzen dieser Base mit Jodäthyl auf 120—150° erhaltene Produkt bildet ein braungefärbtes, dickflüssiges, nach einigen Tagen in Krystalle sich verwandelndes Oel. Es ist, wie erwartet, das Jodwasserstoffsalz der äthylirten Base, das

Phenylimidoäthylphenylcarbaminthiäthyl,

$$C(NC_6H_5)\begin{matrix}N(C_2H_5)(C_6H_5)\\ SC_2H_5\end{matrix}.$$

Es löst sich, aber nur schwierig und offenbar unter partiellem Zerfall in Base und Säure, in sehr viel heissem Wasser, etwas besser bei Salzsäurezusatz; aus der Lösung scheidet sich die Base durch Ammoniak als farbloses (bei längerem Stehen erstarrendes?) Oel ab und kann mit Aether ausgeschüttelt werden. (Nebenher scheint beim Aethyliren sich eine geringe Menge von Schwefeläthyl zu bilden, die indessen die weitere Verarbeitung nicht erschwert.) Auch das salzsaure Salz wird durch Wasserzusatz zersetzt. Dieser Imidothioäther ist mithin nur noch eine schwache Base; immerhin bläut die verdünnte alkoholische Lösung rothes Lackmuspapier. Wird er in überschüssiger Salzsäure gelöst und dazu Platinchlorid gesetzt, so fällt das weisslich hellgelbe, fast fleischfarbene Platinsalz, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol dagegen leicht löslich ist. Bei 65—110° getrocknet, enthält es 19.27 und 19.38 pCt. Platin; die Rechnung verlangt 19.91 pCt. Platin. Es schmilzt bei etwa 110° zu einer rothbraunen, klaren Flüssigkeit.

Wir haben die freie Base nicht weiter untersucht; sie besitzt einen eigenthümlichen (pfefferähnlichen) Geruch und scheint unzersetzt zu destilliren[2]).

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1774.

[2]) Bei den Imidocarbaminthioäthern scheinen die basischen Eigenschaften um so mehr zurückzutreten, je mehr Wasserstoffatome gegen Alkoholradikale ersetzt werden. Bezüglich des Destillirens vgl. die spätere Anm.

Aethylphenyldithiurethan $CS\langle^{N(C_2H_5)(C_6H_5)}_{S\,C_2H_5}$.

Dieser erste Repräsentant eines Thiurethans normaler Constitution, dessen NH_2 und SH-Wasserstoffatome durch drei einwerthige Radikale substituirt sind, entsteht mit Leichtigkeit aus dem obigen Imidocarbaminthioäther nach derjenigen Reaktion, welche sich bei den Amidinen einbasischer Säuren wiederholt bewährt hat, nämlich durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff bei 130—150°. Diese Reaktion ist, wie der Eine von uns früher ausgeführt hat,[1]) besonders geeignet zum Austausch der Gruppe $(NH)^{II}$ oder $(NR)^{II}$ gegen S^{II}, welcher dabei mit seinen beiden Valenzen an das Kohlenstoffatom der ursprünglichen Kohlensäure tritt.

Um das genannte Dithurethan darzustellen, ist es nicht erforderlich, von der ganz reinen äthylirten Base auszugehen. Es genügt, das C_2H_5J-Additionsprodukt des obigen Phenylimidophenylcarbaminthiäthyls in Alkohol zu lösen, die berechnete Menge NaOH, und dann Wasser, zuzusetzen, mit Schwefelkohlenstoff die sich als fast farbloses Oel ausscheidende Base aufzunehmen (eventuell einen zu grossen Ueberschuss des Schwefelkohlenstoffs abzudestilliren) und einige Stunden auf 150—160° zu erhitzen. Ein Theil der Base bleibt bei dieser Temperatur noch unverändert (vielleicht tritt ein Gleichgewichtszustand ein?), während andererseits schon beim Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbad Einwirkung stattfindet. Der ölige Röhreninhalt wird dann mit Wasserdämpfen destillirt, bis die übergehenden Tropfen zu erstarren beginnen — dann ist das meiste Phenylsenföl entfernt — und die im Kolben zurückbleibende erstarrte Masse ein- bis zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sofort die neue Verbindung in centimeterlangen, schneeweissen Prismen anscheinend mono- und asymmetrischen Systems anschiesst. Die bis jetzt ausgeführten Analysen ergaben die erwartete Formel: $C_{11}H_{15}NS_2$:

Gefunden 28.36 und 28.81 pCt. Schwefel[2]); berechnet 28.57 pCt. Schwefel.

Das Aethylphenyldithiurethan ist in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin, Eisessig und heissem Alkohol sehr leicht, in kaltem Alkohol relativ wenig löslich, in Wasser so gut wie unlöslich; es lässt sich daher aus Alkohol am leichtesten krystallisirt erhalten. Es schmilzt bei 68.4—68.5°[3]) uncorr., und destillirt über 300° (etwa 305—315°)[4])

[1]) Vgl. die eingangs citirten Arbeiten von A. Bernthsen.

[2]) Nach Carius bei 260—310°. Der Röhreninhalt wurde noch mit KOH und etwas KNO^3 oxydirt, da eine Temperatur von 250° sich als zur Zersetzung ungenügend erwies.

[3]) Die geschmolzene Substanz zeigte zuweilen vorübergehend grünliche Färbung.

[4]) Der Versuch wurde mit 1 g Substanz ausgeführt.

ohne Verkohlung und zum grössten Theil unzersetzt[1]), während ein kleinerer Theil leichter flüchtige, übelriechende Schwefelverbindungen liefert (wohl $(C_2H_5)_2S$; mit $HgCl_2$ in alkoholischer Lösung entsteht ein Niederschlag)[2]).

Ueberhaupt ist die Verbindung sehr beständig: HgO ist auf die kochende alkoholische Lösung (zunächst) ohne Wirkung, ebenso Jod, ammoniakalische Silberlösung und alkalische Bleilösung; setzt man ausser letzterer etwas Natriumamalgam zu, so scheidet sich PbS aus. Die ätherische Lösung wird von Salzsäuregas nicht gefällt; concentrirte kochende Salzsäure ist ohne Einwirkung, in kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder in kleinen Krystallen aus; beim Erhitzen mit Schwefelsäure indess entwickelt sich Schwefligsäure unter Bräunung der Masse, welche dann mit Wasser verdünnt, klar bleibt. Concentrirte NO_3H wirkt heftig ein; bei vorsichtiger Behandlung entsteht ein in gelben Nadeln krystallisirendes Nitroprodukt. Wird die Substanz mit Kalium erhitzt, so tritt starke Markaptanentwicklung und Bildung von K_2S ein; kochendes Anilin wirkt nicht (sofort) ein. Alkoholisches Ammoniak (10 pCt.) ist noch bei 250° ohne Einwirkung auf das Dithiurethan; alkoholisches Kali wirkt bei kurzem Kochen nicht ein. Brom zu der verdünnten alkoholischen Lösung gesetzt, erzeugt eine in prachtvollen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Die oben gegebene Constitutionsformel der Verbindung geht ausser aus ihrer Bildungsweise aus ihrem Verhalten gegen concentrirte Salzsäure hervor: bei 250° wird sie völlig gespalten, indem Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Aethylmerkaptan und Aethylanilin entstehen; letzteres wurde durch Ueberführung in die Nitroso- und die Acetylverbindung nachgewiesen. Schwächer verseifende oder entschwefelnde Mittel werden vielleicht zunächst zu einem Aethylphenylmonothiurethan führen.

[1]) Schmelzpunkt des übergegangenen erstarrten Produkts nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol 68.4—68.7°.

[2]) Ob die Thiamide, Imidothioäther (Isothiamide) und Amidine einbasischer Säuren und der Kohlensäure (also die Thioharnstoffe, Imidocarbaminthiosäuren, Thio-(Dithio-)carbaminsäuren und Imidocarbon (mono- oder di-) thiosäuren unzersetzt destillirt werden können, hängt offenbar wesentlich damit zusammen, ob in den (NH_2) (NH) und (SH)-resten noch unersetzte Wasserstoffatome oder nicht vorhanden sind. Im ersteren Falle tritt Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak oder primären oder sekundären Aminbasen, von Schwefelwasserstoff oder Mercaptanen ein; sind alle Wasserstoffatome ersetzt, so würden tertiäre Amine oder Dialkylsulfide austreten müssen, was nicht beoachtet wird, da die Substanzen dann im Wesentlichen unverändert übergehen. Alle bekannten Beobachtungen stehen mit dieser Regel im Einklang.

Da die Verbindung ein doppelt gebundenes Schwefelatom enthält, so wird sie nach unserer Ansicht mit Jodalkylen sich vereinigen, mit Jodaethyl z. B. zu der Substanz

$$C(NC_2H_5C_6H_5)(SC_2H_5)_2J,$$

aus welcher Alkali dann keinen Amidocarbaminthioäther mehr abscheiden kann. Bei 150° und auch 170—190° ist Jodäthyl noch fast ohne Wirkung; dagegen liefert Jodmethyl in der That bei 130—150° ein Additionsprodukt, welches feine, feder- oder farnkrautartig geordnete Nädelchen bildet. Wir sind mit seiner Untersuchung beschäftigt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch Schwefelwasserstoff bei höherer Temperatur aus dem äthylirten Phenylimidophenylcarbaminthiäthyl das Aethylphenyldithiurethan erzeugen wird; indess wird voraussichtlich Schwefelwasserstoff sich an den Imidothioäther zunächst addiren, und es wirddas intermediäre Produkt dann, ähnlich wie dies der Eine von uns bei den Amidinen nachgewiesen hat, in zweierlei Weise zerfallen, wobei entstehen werden: a) das Aethylphenyldithiurethan und Anilin; b) Phenyldithiurethan und Aethylanilin.

Die Ausbeute an Aethylphenyldithiurethan ist zwar nicht gering, lässt indess, weil ein Theil der angewandten Base unangegriffen bleibt[1]), zu wünschen übrig.

Phenylimidobenzylphenylcarbaminthiäthyl

$$C(NC_6H_5)\begin{cases}N(C_7H_7)C_6H_5\\SC_2H_5\end{cases}$$

wird durch 5stündiges Einwirken von Benzylchlorid auf die Base $C(NC_6H_5)\begin{cases}NHC_6H_5\\SC_2H_5\end{cases}$ bei 150° als Salzsäuresalz erhalten. Ein Theil der letzteren scheint bei der Reaktion Merkaptan abzuspalten, so dass ein schwefelhaltiger Körper, wohl Benzyläthylsulfid, als Nebenprodukt auftritt, das durch Aether leicht entfernt wird. Die bei gew. Temperatur feste Base ist noch nicht weiter untersucht; ihr salzsaures Salz ist ziemlich schwer in Wasser löslich, die Base wird beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder theilweise ausgeschieden.

Phenyldithiurethan $CS\begin{cases}NHC_6H_5\\SC_2H_5\end{cases}$

entsteht offenbar analog dem oben beschriebenen völlig substituirten Thiurethan aus der Base $C(NC_6H_5)\begin{cases}NHC_6H_5\\SC_2H_5\end{cases}$ und Schwefelkohlenstoff bei 160—200°[2]). Wird das Reaktionsprodukt mit Wasserdämpfen destillirt, so geht neben Phenylsenföl und Strömen von Merkaptan

---

[1]) Letztere kann man übrigens wiedergewinnen und aufs Neue mit Schwefelkohlenstoff behandeln.

[2]) Bei 130° ist die Einwirkung sehr unvollständig.

anscheinend auch etwas der gewünschten Verbindung über, bevor das Phenylsenföl gänzlich übergetrieben ist; der Kolbenrückstand erstarrt partiell. Die Ausbeute ist relativ gering, die Senfölmenge sehr gross, so dass wohl ein Theil der Base sich durch die Hitze, bevor Schwefelkohlenstoff zur Einwirkung gelangte, zersetzt hat in C_2H_5HS und $C(NC_6H_5)_3$, welches letztere sich bekanntlich mit Schwefelkohlenstoff gleich zu $2CSNC_6H_5$ umsetzt.

Das entstandene Dithiurethan ist noch nicht weiter untersucht, übrigens schon früher von Hofmann dargestellt worden.

Wir beabsichtigen zur Zeit nicht, die nicht vollständig alkylirten Dithiurethane ausführlicher zu studiren.

Die Resultate Will's stehen mit den unsrigen, wie man sieht, in erwünschtem Einklang. Die Schwefelkohlenstoffmethode hat ihn zur Darstellung des Phenyldithiocarbaminthiomethyls (und vielleicht Aethyls) geführt. Die Einwirkung des Aethylenbromids verläuft in zwei Phasen, die sich bei Verwendung von Jodäthyl getrennt beobachten lassen; das erste Alkoholradikal tritt an den Schwefel und erzeugt den Imidothioäther, das zweite substituirt das letzte Wasserstoffatom der Amidgruppe. Die Will'sche Aethylenbase, mit Schwefelkohlenstoff behandelt, giebt eine, wie obiges Aethylphenyldithiurethan völlig alkylirte Dithiocarbaminsäure normaler Constitution, welche die (C=S)-Gruppe enthält; und aus ihrem Verhalten gegen Jodäthyl ergiebt sich das sehr interessante, auch von Will gefolgerte, Resultat, dass in der That eine offenbar die $C{=}S^{II}$-Gruppe enthaltende Verbindung analoges Verhalten zeigt wie die seither darauf hin untersuchten Thioharnstoffe, woraus man schliessen darf, dass auch in letzteren diese (C=S)-Gruppe enthalten ist.

Wie der oben charakterisirte erste Theil unserer Arbeit bezüglich der Constitution der Dithiocarbaminsäuren, so soll der zweite Theil bezüglich jener der Thioharnstoffe für unsre oben ausgesprochenen Ansichten auf ganz analogem Wege die experimentelle Bestätigung bringen.

Wir hoffen, das mehrfach angestrebte Ziel, einen völlig alkylirten normalen Thioharnstoff darzustellen, zu erreichen, indem wir das symmetrische Tetraphenylguanidin mit Schwefelkohlenstoff umsetzen. Das Studium der Eigenschaften des so zu erwartenden Tetraphenylthioharnstoffs wird für die Frage nach der Constitution der Thioharnstoffe von demselben Werth sein wie das des Aethylphenyldithiurethans für die der geschwefelten Carbaminsäuren.

In dritter Linie sollen Versuche angestellt werden, ob Vertreter der zur Zeit noch nicht bekannten Imidocarbonsäuren und Imidocarbaminsäuren nach früher von dem Einen von uns schon angegebenen Prinzipien darstellbar sind, und ob auch an Senföle Halogenalkyle sich addiren lassen.

Heidelberg, den 4. März 1882.

---

110. J. Dogiel. Bemerkung zu der Notiz von C. Binz und H. Schulz: Zur chemischen Theorie der Arsenwirkungen.

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

Da ich bald eingehender die Theorie von C. Binz und H. Schulz zu besprechen beabsichtige, so mache ich vorläufig nur einige Bemerkungen auf die Entgegnung[1]), welche diese Autoren meiner Abhandlung: »Beiträge zur Lehre von der Arsenikwirkung auf den thierischen Organismus« (Pflügers Arch. f. ges. Phys. XXIV) angedeihen liessen.

1. In meiner eben citirten Arbeit findet sich folgender Versuch: «Versuch A. Aus der Carotis eines kleinen jungen Hundes wurde eine Portion Blut entnommen. Hierauf führte man dem Hunde 40 ccm einer durch einstündiges Kochen erhaltenen, wässrigen Lösung von Arsenigsäure-Anhydrid in den Magen und unterband den Oesophagus. Nach einiger Zeit traten alle Vergiftungssymptome, Brechanfälle u. s. w. auf. Anderthalb Stunden nach der Einführung des Arseniksäure-Anhydrids in den Magen des Thieres wurde wieder eine Portion Blut der Carotis entnommen, um es auf den Arsengehalt zu prüfen. Die durch den Dialysator aus beiden Portionen Blutes erhaltenen Flüssigkeiten wurden der Probe unterworfen. Der Marsh'sche Apparat wies in der zweiten Portion Flüssigkeit Arsen nach. Ferner gaben Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff derselben Flüssigkeit eine gelbe, $CuSO_4 + KHO$ eine grüne Farbe und endlich erzeugte Silbernitrat mit einigen Tropfen Ammoniak einen gelben Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Ammoniaks wieder auflöste. Hiergegen traten in der zweiten Portion Flüssigkeit, welche aus dem vor der Vergiftung des Thieres der Carotis entnommenen Blute gewonnen war, durch Zusatz von Schwefelwasserstoff mit Chlorwasserstoff keine Veränderungen ein; Silbernitrat erzeugte einen weissen Niederschlag, der sich durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak nicht gelb färbte.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2400.

Hätten die betreffenden Autoren, abgesehen von anderen hierher gehörenden Versuchen, auch nur diese eine Beobachtung berücksichtigt, so würden sie mir nicht das Recht absprechen zu sagen: »Alle angeführten Beobachtungen weisen mit einiger Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass Arseniksäure-Anhydrid, in den Magen eingeführt und ins Blut gelangt, in Form von arsenigsaurer aber nicht arsensaurer Verbindung nachweisbar ist.«

2. Zweitens werfen mir C. Binz und H. Schulz vor, dass ich zu wenig Wasser bei der Dialyse angewendet habe.

Trotz der Energie, mit welcher dieser Vorwurf gemacht ist, verliert derselbe jedoch jedwede Bedeutung, wenn man in Betracht zieht, dass es mir bei den Versuchen mit dem Dialysator nicht um quantitative, sondern qualitative Bestimmungen der Arsenigen Säure, der Arsensäure oder ihren Verbindungen zu thun war. Aus diesem Grunde war die Angabe der angewendeten Wassermenge und Manipulationen für das Verständniss des Ganzen mir wie den Lesern dieses Journals vollkommen irrelevant.

3. Weiter sagen C. Binz und H. Schulz unter Anderem: »Ebensowenig gelang es aber Dogiel auch, mit Hühnereiweiss Arsensäure zu reduciren und das ist einfach unrichtig, ebenso wie die Angabe, dass Eiweiss mit Arsensäurelösung gekocht eine Gallerte gebe. Wir erhielten bei eigens dahin angestellten Versuchen immer Gerinnung.«

Es wundert mich nicht wenig, wie C. Binz und H. Schulz beim Kochen des Eiweiss mit Arsensäure keine Gallerte erhalten, demonstrire ich doch schon seit einer Reihe von Jahren meinen Zuhörern diese Reaktion, welche so leicht zu erhalten ist. Hier will ich nur anführen, dass man auf zwei Wegen diese gallertartige Masse erzielt.

Das durch ein reines Handtuch colirte Hühnereiweiss wird mit der halben Menge destillirten Wassers verdünnt und nach Zusatz von pulversirter Arsensäure (auf 4 ccm solchen Eiweiss 0.12 g Arsensäure) in einem Reagenzgläschen auf der Spirituslampe unter beständigem Schütteln bis 60—65° C. erhitzt.

Gleiches Resultat erhält man, wenn man obige Mischung in einer Glasschale auf dem Wasserbade auf 60—65° C. erhitzt.

Die nach diesen Methoden erhaltene Gallerte löst sich vollkommen im Ueberschuss von Wasser beim Erhitzen.

Aehnliche Erscheinungen kann man bei der Wirkung von Orthophosphorsäure (H_3PO_4) auf Eiweiss beobachten.

Kann man sich auch nicht mit der Bsstimmtheit über diese Verbindung der Arsensäure aussprechen, wie es Johnson[1]) in Bezug auf einige andere Säuren gethan, so muss man doch eine Verbindung der Arsensäure mit dem Eiweiss zugeben.

4. Die von C. Binz und H. Schulz angeführten Beobachtungen über die Wirkung faulenden Fibrins u. s. w. auf die Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure und umgekehrt beweisen durchaus nicht einen ebensolchen Vorgang im thierischen Organismus; wenn etwas Aehnliches auch hier vorgehen sollte, so sind immer dafür noch Beweise beizubringen.

Das sind die Gründe, welche mir zu glauben erlauben, dass C. Binz und H. Schulz trotz der energischen Vertheidigung ihrer Theorie am Ende doch nichts bewiesen haben.

Aus demselben Grunde nehme ich an, dass bei der Erklärung der Arsenwirkung auf den thierischen Organismus die schon von Liebig ausgesprochene Ansicht der Wahrheit am nächsten liegt; meine Versuche sprechen wenigstens zu Gunsten dieser Annahme.

Kasan, den 30. Dezember 1881.

---

111. M. A. Jorissen: Bemerkungen zu der Arbeit des Hrn. M. Foerster über die Anwesenheit des Furfurols in gegohrenen Flüssigkeiten.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Herr Foerster hat in diesen Berichten, Heft 2 dieses Jahrganges, einen Artikel mit der Ueberschrift: »Ursache der Jorissen'schen Reaktion auf Fuselöl« veröffentlicht. Dieser Arbeit zufolge wäre die Reaktion, welche ich als für die Fuselöle charakteristisch angegeben habe, nicht dem Gährungsamylalkohol oder seinen Homologen, sondern dem Furfurol zuzuschreiben. Ich bin fern davon die Behauptung des Hrn. Foerster anfechten zu wollen, erkenne vielmehr die aus seinen Untersuchungen gezogenen Schlüsse als zutreffend an. Indessen möchte ich mir erlauben, über die Fassung des betreffenden Artikels einige Bemerkungen zu machen.

Jeder, welcher die Arbeit des Hrn. Foerster allein lesen würde, müsste vermuthen, dass ich die Ursache der von mir gefundenen Reaktion in dem Amylalkohol oder dessen Homologen gesucht habe.

[1]) Johnson. On certain compounds of albumin with the acids. Journ. of the chemic. society Vol. XII p. 734. Al. Rollet. Ueber die als Acidalbumine und Alkalialbuminate bezeichneten Eiweissderivate. Sitzungsberichte der k. Akademie.

Dies geht aus den folgenden Sätzen des Förster'schen Artikels hervor:

»Ich musste bald die Beobachtung machen, dass die von Jorissen angegebene Reaktion nicht dem Fuselöl als solchem, sondern u. s. w.« und ferner:

»und die von Jorissen vorgeschlagene Reaktion ist insofern unbrauchbar, als die von ihm beschriebene Erscheinung nicht von Amylalkohol oder dessen Homologen, sondern von dem im Fuselöl als Verunreinigung enthaltenen Furfurol herrührt.«

Indessen habe ich keineswegs geschrieben, dass die fragliche Reaktion dem Amylalkohol als solchem oder seinen Homologen zugeschrieben werden sollte. Um sich hiervon zu überzeugen, wird es genügen, meine in den Bulletins de l'Académie de Belgique veröffentlichte Arbeit [1]) zu lesen. Ich habe gefunden und behaupte noch jetzt, dass die Fuselöle, welche man durch Rektification der Rüben- und Kornphlegmata erhält, die Eigenschaft besitzen sich roth zu färben, wenn man Anilin und Salzsäure zufügt. Das Produkt, welches man durch die Deutschen Droguenhandlungen unter dem Namen Amyloxydhydrat pur. erhält, giebt gleichfalls diese Reaktion.

Ich glaube, dass die Chemiker unter dem Namen Fuselöl nicht nur Amylalkohol und seine Homologen, sondern ein Gemisch der Substanzen verstehen, welche während der Rektification des alkoholischen Phlegmas bei höheren Siedepunkten abgeschieden werden. Ich erinnere an diese Thatsache beim Begiun meiner Arbeit, welche ich betitelt habe: »Untersuchung des Fuselöls (Amylalkohol u. s. w.)«, und um zu beweisen, dass meiner Absicht nach die Reaktion nicht dem Amylalkohol als solchem zugeschrieben werden sollte, habe ich erwähnt, dass ich die Reaktion nicht allein mit einem aus den Fuselölen gewonnenen und mehrmals rektificirten Amylalkohol erhalten habe, sondern auch mit einem Propylalkohol desselben Ursprungs. In einer Fussnote habe ich auch noch hinzugefügt, dass ich mir vorbehielte, unter diesem Gesichtspunkte die durch Synthese bereiteten Alkohole zu untersuchen.

Diese Beweise werden genügen, um zu zeigen, dass ich keineswegs die Ursuche der Reaktion dem Amylalkohol als solchem zugeschrieben habe.

Wenn nun Hr. Foerster zu dem Schluss kommt, dass meine Reaktion nicht zu der Untersuchung des Amylalkohols als solchem anwendbar ist, so stimme ich ihm vollkommen bei, aber ich behaupte, wie ich es in meiner früheren Arbeit bereits gethan habe, dass die fragliche Reaktion zu dem Nachweis des Fuselöls in dem Alkohol

---

[1]) Ein Abdruck dieser Arbeit ist vom Verfasser an die Bibliothek der Gesellschaft gesendet worden.

des Handels dienen kann. Hr. Foerster selbst liefert ja das Beweismaterial zur Stütze dieser Behauptung, indem er anerkennt, dass es unmöglich ist, durch Rektification das Furfurol aus den Fuselölen abzuscheiden. Gelingt die Entfernung desselben aus dem Fuselöl aber selbst nicht durch mehrfach wiederholte Destillation, so wird es um so weniger beim Arbeiten im Grossen in der Industrie möglich sein, die Portionen, welche man mit Alkohol von schlechtem Geschmack bezeichnet und welche reich an Amylalkohol sind, derart zu scheiden.

Diese Thatsache zeigt sich in der Praxis; während der Alkohol von gutem Geschmack mit dem Reagenz keine Färbung giebt, färben sich die letzten Antheile, welche den Alkohol von schlechtem Geschmack bilden, unter denselben Bedingungen roth.

Man ist also im Stande, so zu erkennen, ob der aus Getreide, Rüben u. s. w. gewonnene Alkohol hinlänglich rektificirt worden ist und das bezweckte meine Arbeit nur, ein Mittel anzugeben, welches dem entsprach.

Uebrigens führe ich hier nicht zum ersten Male eine Reaktion an, mittels welcher man sich von der Gegenwart eines Körpers überzeugen kann, indem man ein Produkt nachweist, welches den ersteren begleitet; man weiss z. B., dass bei der Prüfung von Honig künstlich zugesetzte Glukose dadurch erkannt wird, dass man in dem fraglichen Produkt die Gegenwart von Calciumsulfat nachweist.

Wie dem auch sei, Hr. Förster verspricht eine Vervollständigung der eben besprochenen Untersuchung durch das Studium der Bedingungen, unter welchen sich das Furfurol bei der alkoholischen Gährung bildet. Die Resultate seiner Beobachtungen werden zeigen, ob mein Reagenz einer allgemeinen Anwendung fähig sein wird, oder sich nur auf gewisse Specialfälle beschränken muss.

Liège, Februar 1882.

112. A. Pinner: Die Condensation des Acetons.

II. Mittheilung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. März vom Verfasser.)

Vor etwa einem Jahre habe ich der Gesellschaft[1]) die ersten Resultate einer Untersuchung mitzutheilen mir erlaubt, welche einen Beitrag zum Verständniss der bei der Condensation des Acetons sich vollziehenden Reactionen liefern, namentlich aber womöglich Klarheit über die noch immer zweifelhafte Isomerie oder Identität der ver-

[1]) Diese Berichte XIV, 1070.

schiedenen gleich zusammengesetzten Condensationsproducte zu verschaffen bestimmt war.

Diese Untersuchung habe ich, wie bisher in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Hörmann, fortgesetzt und zunächst den in der ersten Abhandlung unerledigt gebliebenen Punkten meine Aufmerksamkeit zugewendet. Eine von Simpson angegebene aber nicht weiter verfolgte Reaction benutzend habe ich Cyankalium auf mit Salzsäuregas gesättigtes und dadurch condensirtes Aceton einwirken lassen und drei von einander leicht zu trennende Verbindungen erhalten: 1) eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Säure $C_7H_{12}O_3$, Mesitonsäure genannt; 2) eine bereits von Simpson analysirte, schwer in Wasser lösliche Säure $C_8H_{13}NO_3 + H_2O$; 3) ein in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Cyanid $C_{11}H_{18}N_2O_2$, aus welchem eine Säure $C_{11}H_{18}O_5$ (Phoronsäure) und weitere Derivate gewonnen werden konnten.

Bei genauer Aufsuchung aller bei der Einwirkung von Cyankalium auf die Salzsäureadditionsproducte des Acetons entstehenden Producte konnte der Nachweis geliefert werden, dass in der That die drei bereits beschriebenen Verbindungen die einzigen bei dieser Reaction sich bildenden Stoffe sind. Zwar haben wir bei einiger Abänderung des Versuchs noch zwei Verbindungen zu isoliren vermocht, aber gerade diese beiden, welche sich als das Amid und der Aethyläther der Säure $C_8H_{13}NO_3$ erwiesen, sprechen deutlich von der Abwesenheit anderer, mit den drei beschriebenen nicht näher verwandter Verbindungen.

Wir haben nämlich Aceton mit Salzsäure gesättigt, das Product nach achttägigem Stehen mit Soda gewaschen und mit Cyankalium und Alkohol gekocht. Nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene Cyanid $C_{11}H_{18}N_2O_2$ abfiltrirt, die Lösung verdampft, der stark alkalische Rückstand zur Entfernung von Harz in Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung eingeengt. Sobald sich eine Krystallhaut zu bilden begann, wurde die Lösung 24 Stunden sich selbst überlassen und so reichliche Mengen eines in Warzen krystallisirenden, bei 222° schmelzenden Körpers gewonnen, der in Wasser und Alkohol leicht löslich, beim Erwärmen mit Säuren oder mit Alkalien unter Ammoniakabspaltung sehr leicht in die Säure $C_8H_{13}NO_3$ überging. Dieser Körper ist das Amid der Säure $C_8H_{13}NO_3$, obwohl bei der Analyse trotz mehrfachen Umkrystallisirens des Körpers, wobei der Schmelzpunkt sich durchaus nicht änderte, etwas zu viel Kohlenstoff und Stickstoff gefunden worden sind.

1) 0.2145 g Subst. gaben 0.1665 g H_2O und 0.452 g CO_2
2) 0.2188 g » » 0.1707 g H_2O und 0.460 g CO_2
3) 0.212 g » » 0.1624 g H_2O und 0.446 g CO_2
4) 0.2065 g » » 0.1550 g H_2O und 0.4226 g CO_2
5) 0.2972 g » » 42.8 ccm N bei 776 mm. Bar. und 14° C.

Der Formel $C_8H_{14}N_2O_2$ entsprechen:

	Theorie		Versuch		
C	56.47	57.47	57.34	57.37	55.81 pCt.
H	8.24	8.62	8.66	8.51	8.34 »
N	16.47	17.08			

Um jedoch ganz sicher zu stellen, dass die vorliegende Verbindung das reine Amid $C_8H_{14}N_2O_2$ ist, wurde durch 48stündiges Erhitzen des Aethyläthers der Säure $C_8H_{13}NO_3$ mit gesättigtem weingeistigen Ammoniak auf 100° das Amid dargestellt und als ein ebenfalls in farblosen, warzigen Conglomeraten krystallisirender, bei 222° schmelzender Körper erhalten.

Die nach Beseitigung dieses Amids erhaltene Lösung wurde stark angesäuert, nach 24stündigem Stehen die Säure $C_8H_{13}NO_3$ abfiltrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, um die Säure $C_7H_{12}O_3$ zu extrahiren und schliesslich die Mutterlauge eingedampft. Der trockene Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung wieder eingedampft und nun der Rückstand mit Aether behandelt, welcher einen bei circa 290° siedenden, in der Kälte erstarrenden und dann bei circa 85° schmelzenden Körper aufnahm. Dieser Körper erwies sich sowohl durch die Analyse als durch Verseifungsversuche lediglich als der bereits früher beschriebene Aethyläther der Säure $C_8H_{13}NO_3$, der in reinem Zustande bei 90° schmilzt.

0.2461 g Substanz gaben 0.188 g Wasser und 0.5412 g Kohlensäure.

Der Formel $C_8H_{12}NO_3 . C_2H_5$ entsprechen:

	Theorie	Versuch
C	60.3	60.00 pCt.
H	8.5	8.49 »

Andere Verbindungen konnten nicht aufgefunden werden.

Was zunächst die Säure $C_7H_{12}O_3$, welche ich bereits in der ersten Mittheilung als Mesitonsäure bezeichnet habe, betrifft, so habe ich damals geglaubt, sie wegen ihres verhältnissmässig niederen Siedepunktes (230—240°) als Ketonsäure auffassen zu sollen, ohne jedoch dadurch weiterer Untersuchung vorzugreifen. Denn wenn wir die Constitution des Mesityloxyds, wie sie allgemein angenommen und durch einige weitere von mir ausgeführte Versuche, die später erwähnt werden sollen, noch mehr gestützt worden ist, annehmen als $(CH_3)_2 . C = CH . CO . CH_3$, so kann durch Addition von HCN und Verseifung des so entstandenen Cyanids sowohl die Säure a) $(CH_3)_2 . \underset{\vdots}{C} . CH_2 . CO . CH_3$ als auch b) $(CH_3)_2 . C = CH . \underset{\vdots}{C}(OH) . CH_3$

CO_2H CO_2H

entstehen, von denen die letztere zum Mesityloxyd genau in demselben

Verhältnisse stehen würde, wie die Acetonsäure (Oxyisobuttersäure) zum Aceton. Es hat sich nun herausgestellt, dass die Säure $C_7H_{12}O_3$ in der That eine Oxysäure ist, und dass sie nach Formel b) constituirt ist. Zum Nachweis der Hydroxylgruppe neben dem Carboxyl wurde zunächst der Aether dargestellt, welcher eine farblose, bei 210° siedende Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch ist, und dieser Aether durch Erwärmen mit Chloracetyl acetylirt. Obwohl nun die Acetylverbindung wegen ihres dem des Aethers äusserst nahe gelegenen Siedepunkts (205—207°) nicht ganz in reinem Zustande hat gewonnen werden können, ist doch ihre Existenz ausser Zweifel gestellt.

In der Analyse lieferten beide Verbindungen folgende Zahlen:

1) 0.2771 g des Aethers gaben 0.233 g Wasser und 0.6346 g Kohlensäure.

Der Formel $C_7H_{11}O_3 . C_2H_5$ entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C	62.79	62.47 pCt.
H	9.30	9.35 »

2) 0.2022 g der Acetylverbindung gaben 0.1693 g Wasser und 0.4606 g Kohlensäure.

Der Formel $C_7H_{10}O_3 . C_2H_5 . C_2H_3O$ entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C	61.68	62.12 pCt.
H	8.41	9.30 »

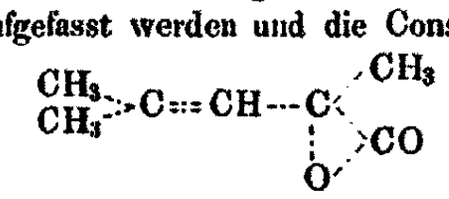
Allein von derselben Beweiskraft für die Auffassung der Säure $C_7H_{12}O_3$ als eine Hydroxysäure scheint mir ihr Verhalten in hoher Temperatur zu sein. Wird sie in unreinem Zustande der Destillation unterworfen, so spaltet sie reichlich Wasser ab und liefert ein neutrales Oel, welches durch Schütteln mit Soda von beigemengter Säure befreit, bei 167° siedet, in der Kälte zu grossen, farblosen, durchsichtigen Prismen erstarrt, bei 24° schmilzt und in der Analyse als $C_7H_{10}O_2$ zusammengesetzt sich erwies.

0.2040 g Substanz gaben 0.1474 g Wasser und 0.4988 g CO_2.

Der Formel $C_7H_{10}O_2$ entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C	66.67	66.68 pCt.
H	7.94	8.03 »

Dieses Anhydrid, welches wegen seines niederen Siedepunktes wohl als Lacton aufgefasst werden und die Constitution



haben muss, besitzt eigenthümlichen Geruch, ist schwer in Wasser löslich, völlig neutral und wird durch Kochen mit Kalilauge wieder in

die Säure $C_7H_{12}O_3$ übergeführt. Es verbindet sich mit grosser Heftigkeit mit Brom und liefert, wenn man die Reaction durch Verdünnen des Anhydrids und des Broms mit je 4—5 Theilen Chloroform oder Schwefelkohlenstoff mässigt, zunächst ein Additionsproduct, bei weiterem Bromzusatz unter Bromwasserstoffentwickelung Substitutionsproducte. Die entstehenden Producte sind bis jetzt nicht weiter untersucht worden. Ebenso verbindet sich die Mesitonsäure mit Brom, auch diese Reaction ist noch nicht weiter verfolgt worden.

Mehr Schwierigkeit bot der Aufklärung die Säure $C_8H_{13}NO_3$, welche ich vorläufig als Mesitylsäure bezeichnen möchte. Es war bereits früher bemerkt worden, dass die Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat Licht über ihre Constitution zu verbreiten im Stande sein dürfte und es wurde bereits ein Oxydationsproduct $C_6H_9NO_2$ beschrieben. (Dieses Oxydationsproduct haben wir nach dem Neutralisiren der vom Braunstein abfiltrirten, sauren Lösung direct mit Aether ausgeschüttelt, wie in der ersten Abhandlung bereits angegeben.)

Ich habe die nur in saurer Lösung erfolgende Oxydation der Mesitylsäure weiter verfolgt und folgende Thatsachen constatiren können.

Wird die nach wiederholtem (24maligem) Ausschütteln mit Aether von der Verbindung $C_6H_9NO_2$ befreite Lösung eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und über Schwefelsäure verdunstet, so krystallisirt in kleinerer Menge ein Salz heraus, welches $C_5H_8NKO_3 + 2H_2O$ zusammengesetzt sich erwies. Der grösste Theil der alkoholischen Salzlösung krystallisirt nicht und liefert beim Ansäuern mit Schwefelsäure, Essigsäure und, dem Geruche nach zu urtheilen, Isobuttersäure.

Das Salz $C_5H_8KNO_3 + 2H_2O$ lieferte in der Analyse folgende Zahlen:

1) 0.2007 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.0878 g H_2O, 0.2286 g CO_2 und 0.0856 g K_2CO_3.

2) 0.3267 g verloren bei 100° 0.0593 g H_2O.

3) 0.3426 g lufttrockener Substanz gaben 0.1446 g K_2SO_4.

4) 0.3486 g verloren bei 100° 0.630 g H_2O und lieferten 0.1446 g K_2SO_4.

5) 0.2348 g Substanz verloren bei 100° 0.0432 g H_2O und lieferten 0.0989 g K_2SO_4.

Der Formel $C_5H_8KNO_3$ entsprechen:

	Theorie	Versuch
C	35.50	34.77 pCt. (31.06 als CO_2 und 3.71 als K_2CO_3).
H	4.73	4.86 »
K	23.08	24.10 »

Der Formel $C_5H_8KNO_3 + 2H_2O$ entsprechen:

	Theorie	Versuch		
H_2O	17.56	18.15	18.07	18.39 pCt.
K	19.02	18.92	18.59	18.88 »

Dieses Salz, welches, wie gleich erwiesen werden wird, die Constitution $(CH_3)_2 . C<^{CO_2K}_{CONH_2}$ besitzt, also dimethylmalonaminsaures Kalium ist, bildet prachtvoll glänzende, sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösliche Prismen. Bei 100° wird das Salz wasserfrei, bei höherer Temperatur zersetzt es sich. So verloren 0.3486 g Substanz (Analyse No. 4) beim Erhitzen auf 140° 0.2066 g, d. h. 59.26 pCt., um dann noch 0.1446 g K_2SO_4 zu geben. Wenn das Salz sich hierbei schliesslich zu ameisensaurem Kali zersetzt hätte, so würde dies einen Gewichtsverlust von 59.04 pCt. voraussetzen, was mit dem gefundenen Werth gut übereinstimmt. Die Dimethylmalonaminsäure war auch die von mir in der ersten Mittheilung erwähnte verunreinigende Substanz, welche der Reindarstellung des Körpers $C_6H_9NO_2$ im Anfange Schwierigkeiten bereitete.

Kocht man die Aminsäure kurze Zeit mit Kalilauge, so wird sie unter Ammoniakentwickelung zersetzt, und man erhält nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und wiederholtem Ausschütteln mit Aether die Dimethylmalonsäure $C_5H_8O_4$, welche aus Aether, besser aus einem Gemenge von Benzol und Petroleumäther, in grossen, glasglänzenden, völlig durchsichtigen Prismen krystallisirt und im Uebrigen die Eigenschaften der von Markownikoff[1]) aus Bromisobuttersäureäther dargestellten Dimethylmalonsäure besitzt. Beim Erwärmen sublimirt sie zum grossen Theil unzersetzt, bei weiterem Erhitzen beginnt sie bei circa 165° (Markownikoff giebt 170° an) zu schmelzen und sich dabei glatt in Kohlensäure und Isobuttersäure zu zersetzen.

In der Analyse lieferte sie folgende Zahlen:

0.2035 g Substanz gaben 0.1128 g Wasser und 0.3386 g Kohlensäure.

Die Formel $C_5H_8O_4$ verlangt:

	Theorie	Versuch
C	45.45	45.38 pCt.
H	6.06	6.16 »

Bei einem Oxydationsversuche wurde die vom Braunstein filtrirte Lösung der Oxydationsproducte der Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$ nicht neutralisirt, sondern in der Wärme mit Pottasche alkalisch gemacht. Allein jetzt konnten durch Aether kaum Spuren der Verbindung $C_6H_9NO_2$ ausgezogen werden. Es wurde deshalb die Lösung zur Trockene verdampft, der Rückstand (zur Entfernung der grossen

[1]) Liebig's Ann. 182, 336.

Menge Kaliumsulfat und Kaliumcarbonat) mit Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung verdunsten gelassen. So erhielt ich eine reichliche Krystallisation eines Kaliumsalzes, welches sich in der Analyse als $C_6H_8KNO_2 + 2^1/_2 H_2O$ zusammengesetzt erwies. Es krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, langgestreckten Prismen, ist sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich, verliert bei 100° 1 Molekül Wasser und wird bei 135—140° wasserfrei.

1) 0.3394 g Substanz verloren bei 100° 0.0344 und bei 135—140° 0.726 g Wasser und gaben 0.1478 g K_2SO_4.

2) 0.2855 g bei 135° getrockneter Substanz gaben 0.1244 g Wasser 0.4203 g Kohlensäure und 0.1245 Kaliumcarbonat.

Die Formel $C_6H_8KNO_2$ verlangt:

	Theorie	Versuch
C	43.64	43.93 pCt. (40.14 als CO_2 und 3.79 als K_2CO_3)
H	4.85	4.84 »
K	23.64	24.64 »

Die Formel $C_6H_8KNO_2 + 2^1/_2 H_2O$ verlangt

	Theorie	Versuch
H_2O	21.43	21.39 pCt.
K	18.57	19.49 »

Bei 100° verlor das Salz 10.14 pCt. Wasser, berechnet für 1 Wasser 8.6 pCt.

(Der Stickstoff wurde sowohl in diesem Salz, wie in dem Salz $C_5H_8KNO_2$ qualitativ nachgewiesen.)

Dieses Salz ist nun nichts anderes als das Kaliumsalz der bereits früher und oben beschriebenen Verbindung $C_6H_9NO_2$, welche durch Säuren leicht daraus erhalten werden kann und welcher demgemäss schwach saure Eigenschaften zukommen müssen. Ueber die Natur dieser Verbindung $C_6H_9NO_2$ erhielten wir in einfacher Weise Aufklärung, als wir sie mit Kalilauge kochten. Mit grosser Leichtigkeit wurde sie unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt. Wird die alkalische Lösung nach der Zersetzung mit Salzsäure stark angesäuert, zur Trockene verdampft, die Säure mit Alkohol ausgezogen (Aether nimmt sie nur schwer aus wässriger Lösung auf) und durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, so erhält man eine Verbindung $C_6H_{10}O_4$, eine zweibasische Säure, welche bei 140° schmilzt und bei circa 190° unter Wasserabspaltung in ihr Anhydrid übergeht.

1) 0.2308 g Substanz gaben 0.1428 g Wasser und 0.4198 g Kohlensäure.

2) 0.2248 g Substanz gaben 0.155 g Wasser und 0.4116 g Kohlensäure.

3) 0.2514 g Substanz gaben 0.1606 g Wasser und 0.4527 g Kohlensäure.

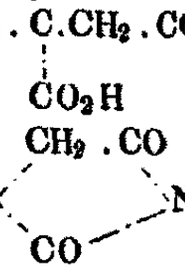
4) 0.1966 g Substanz gaben 0.1194 g Wasser und 0.3568 g Kohlensäure.

Der Formel $C_6H_{10}O_4$ entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch			
C	49.31	49.60	49.15	49.11	49.49 pCt.
H	6.84	6.92	7.54	7.09	6.75 »

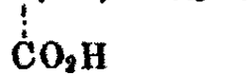
Die Säure $C_6H_{10}O_4$ ist leicht in Wasser, Weingeist, Aether, Benzol löslich und krystallisirt daraus in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden, kurzen, dicken Prismen.

Da mit Sicherheit die oben erwähnte Dimethylmalonsäure ein Produkt weiterer Oxydation ist, so werden wir die Säure $C_6H_{10}O_4$ als die meines Wissens bis jetzt unbekannte asymmetrische Dimethylbernsteinsäure $(CH_3)_2 . C.CH_2 . CO_2H$ und die Verbindung $C_6H_9NO_2$



als ihr Imid $(CH_3)_2 . C$ NH aufzufassen haben. Damit würden wir einen Anhaltspunkt zur Aufklärung der Constitution der Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$ gewonnen haben. Hierbei darf nicht unbeachtet bleiben, dass während die Dimethylmalonaminsäure und das Dimethylsuccinimid sehr leicht durch Säuren oder Alkalien unter Ammoniakbildung zersetzt werden, eine derartige Zersetzung bei der Mesitylsäure selbst beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure oder concentrirtester alkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 100—130° nicht eintritt. Es dürfte daher die Annahme, die Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$ sei ein Imid oder eine Aminsäure, ausgeschlossen sein. Andererseits müssen wir berücksichtigen, dass ihrer Entstehung die Bildung der Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$ vorausgeht, dass die Mesitonsäure die Constitution $(CH_3)_2 . C = CH . C(OH) . CH_3$ besitzen muss

und die Mesitylsäure durch Anlagerung von Blausäure an die Mesitonsäure, oder vielmehr aus deren Additionsprodukt mit Salzsäure $(CH_3)_2 . CCl . CH_2 . C(OH) . CH_3$ durch Ersetzung von Chlor durch



CN entstanden ist; und so ist es denn fast gewiss, dass nach unseren heutigen Anschauungen die Mesitylsäure durch folgende nach einander verlaufende chemische Processe entsteht:

Die zuerst entstandene Chlorhydromesitonsäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CCl.CH_2$. $C(OH)\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ setzt sich mit 1 Molekül Cyankalium um zu dem Cyanid $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(CN)\text{---}CH_2\text{---}C(OH)\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$, welches in der stark alkalischen Flüssigkeit sogleich zum Amid $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(CO\text{---}NH_2)\text{---}CH_2\text{---}C(OH)\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ sich verseift. In diesem Amid befindet sich aber die Amidogruppe NH_2 und das Hydroxyl in derjenigen Stellung, in welcher so leicht Wasserabspaltung und Lactonbildung erfolgt, es tritt daher Wasser aus, und die Imidogruppe verkettet das CO mit dem C aus C(OH), so dass ein eigenthümliches Lacton $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(CO\text{---}NH)\text{---}C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ entsteht. Diese Verbindung ist aber $C_8H_{13}NO_3$, unsere Mesitylsäure. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung spaltet sie das CH_3 und CO_2H ab und so entsteht aus ihr $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(CO\text{---}NH)\text{---}CH_2\text{---}CO$, d. h. Dimethylsuccinimid, welches ja stets das Hauptproduct der Oxydation der Mesitylsäure ist. Durch weiter gehende Oxydation wird das eine CO vom NH im Dimethylsuccinimid getrennt, die CO-Gruppe abgespalten und die Aminsäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(CONH_2)\text{---}CO_2H$, Dimethylmalonaminsäure gebildet, welche ihrerseits bei fortschreitender Oxydation in Ammoniak, Kohlensäure und Isobuttersäure zerfällt. Ein Theil der Isobuttersäure wird schliesslich noch zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt.

Dass bei einer Verbindung $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(CO\text{---}NH)\text{---}CH_2\text{---}C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ die NH-Gruppe so fest gebunden ist, dass sie weder durch den Einfluss von Alkalien, noch von Säuren bei 100° verdrängt werden kann, ist leicht begreiflich. Aber schon in der ersten Mittheilung ist erwähnt worden, dass beim Erhitzen der Mesitylsäure mit stärkster Salzsäure auf über 130° NH_3 und Kohlensäure abgespalten werden. Die bei dieser Reaction entstehende Verbindung lässt sich jedoch in Folge von Harzbildung schwer in reinem Zustande darstellen, leichter erhält man dieselbe, wenn man Mesitylsäure mit 4 Theilen concentrirter

Schwefelsäure etwa ½ Stunde auf 150° erhitzt (wobei reichlich schweflige Säure entweicht), die Reactionsmasse mit Wasser verdünnt, filtrirt und wiederholt mit Aether ausschüttelt. Der Aether nimmt eine Säure auf, die nach dem Abpressen bei 88° schmolz und die $C_7H_{12}O_3$ zusammengesetzt sich zeigte. Da die Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$ bei 90° schmilzt, so bin ich geneigt, diese Verbindung als nicht ganz reine Mesitonsäure anzusprechen.

0.3716 g Substanz gaben 0.2829 g Wasser und 0.8046 g Kohlensäure.

Der Formel $C_7H_{12}O_3$ entsprechen:

	Theorie	Versuch
C	58.33 pCt.	59.05 pCt.
H	8.33 »	8.46 »

Endlich habe ich noch versucht, die Mesitylsäure aus Mesityloxyd direct darzustellen, jedoch mit negativem Erfolg. Mesityloxyd wurde mit Salzsäuregas gesättigt, nach 24 Stunden die schwarz gefärbte Flüssigkeit mit Sodalösung gewaschen und mit dem gleichen Gewicht Cyankalium und Alkohol mehrere Stunden gekocht. Die vom überschüssigen Cyankalium abfiltrirte alkoholische Lösung wurde verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure zersetzt und, da auch nach längerem Stehen sich nichts ausschied, mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess einen langsam zu Blättern erstarrenden Syrup. Diese Verbindung, welche ganz das Aussehen der Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$ besitzt, ist bis jetzt nicht weiter untersucht worden.

Schliesslich sei erwähnt, dass ich auch begonnen habe, die Constitution der Phoronsäure $C_{11}H_{18}O_5$ zunächst durch Oxydation aufzuklären. Die Phoronsäure verhält sich dem Kaliumpermanganat gegenüber umgekehrt wie die Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$. Während die letztere weder durch neutrale noch durch alkalische Permanganatlösung selbst in der Siedehitze verändert, sehr leicht aber durch saure Permanganatlösung oxydirt wird, wird die Phoronsäure nur durch stark alkalisch gemachte (grüne) Kaliummanganatlösung und dann auch nur beim Kochen angegriffen. Sie erfordert sehr viel Sauerstoff und liefert als Hauptproduct eine in Wasser leicht lösliche, bei 190° unter Verflüchtigung schmelzende Säure, deren schön krystallisirendes Silbersalz schwer löslich ist. Nach meinen bisherigen Erfahrungen scheint die Säure die Zusammensetzung $C_5H_8O_4$ zu besitzen.

1) 0.2100 g Substanz gaben 0.1292 g Wasser und 0.345 g Kohlensäure.

2) 0.1588 g Substanz gaben 0.090 g Wasser und 0.2604 g Kohlensäure.

Die Formel $C_5H_8O_4$ verlangt:

	Theorie		Versuch	
C	45.45 pCt.		44.81	44.71 pCt.
H	6.06 »		6.84	6.3 »

Vom Silbersalz dieser Säure lieferten 0.0495 g Substanz 0.0286 g Silber, entsprechend 62.53 pCt., eine Verbindung $C_5H_6Ag_2O_4$ enthält 62.43 pCt. Ag.

Ob die vorliegende Verbindung eine der Pyroweinsäuren ist (sie stimmt in ihren Eigenschaften mit keiner der bekannten überein) oder ob ihre Formel verdoppelt werden muss, sollen weitere Versuche entscheiden.

Ich habe die Absicht, nicht nur die Mesitylsäure und die Phoronsäure noch weiter zu studiren, sondern auch höhere Ketone (Methyläthylketon etc.) in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

---

113. A. Pinner: Die Condensation des Acetons.

III. Mittheilung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Neben den in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen über die Producte, welche bei der Einwirkung von Cyankalium auf mit Salzsäuregas gesättigtes und dadurch condensirtes Aceton entstehen, habe ich gleichzeitig die Condensationsproducte des Acetons selbst einem vergleichenden Studium zu unterwerfen begonnen und theile in Folgendem die ersten Resultate derselben mit. Bei der ziemlich grossen Verwirrung jedoch[1], welche über die Natur der von verschiedenen Forschern und auf verschiedenen Wegen aus dem Aceton gewonnenen Producte herrscht, möchte ich zur Orientirung eine kurze Charakteristik dieser Condensationsproducte vorausschicken. Am bekanntesten und in letzterer Zeit fast lediglich Gegenstand weiterer Erforschung gewesen sind, abgesehen vom Mesitylen, die beiden Verbindungen Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ und Phoron $C_9H_{14}O$. Es sei jedoch schon hier erwähnt, dass bereits von Löwig[1]), später von Weidmann und Schweizer[2]) ein höher condensirtes Aceton in mehr oder minder reinem Zustande unter dem Namen Xylitöl ($C_{12}H_{18}O = 4C_3H_6O - 3H_2O$) beschrieben worden ist, dessen Existenz nicht mehr anerkannt zu werden scheint, da selbst Beilstein in seinem Handbuche des-

[1]) Pogg. Ann. 44. 404.
[2]) Dass. 49. 301, 50. 275.

selben nirgends Erwähnung thut. Dieses Xylitöl habe ich in grösserer Menge in unreinem Zustande von Herrn Bannow als »Rückstände bei der Darstellung von Phoron« erhalten und seine Untersuchung nach verschiedenen Richtungen hin begonnen.

1. Das Mesityloxyd wurde zuerst von Kane[1]) in fast reinem Zustande dargestellt und seine Zusammensetzung als $C_6H_{10}O$ erkannt. Kane, welcher das Aceton als Alkohol auffasste und bemüht war, aus ihm Derivate zu gewinnen, wie sie vom Aethylalkohol dargestellt worden waren, hat das Mesityloxyd oder Mesitäther, wie er es nannte, durch Zusammenstehenlassen von Aceton mit concentrirter Schwefelsäure, ausserdem durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf mit Salzsäuregas gesättigtes Aceton (worin er das Vorhandensein von Mesitylchlorid C_3H_5Cl annahm) dargestellt und als pfeffermünzartig riechende, bei 120° siedende Flüssigkeit beschrieben. Später hat Fittig[2]) durch Einwirkung von gebranntem Kalk auf Aceton reines Mesityloxyd gewonnen, nachdem schon vorher von verschiedenen Forschern (Löwig, Weidmann und Schweizer, Völckel etc.) durch Einwirkung von Kalium- und Natriumhydrat auf Aceton das Mesityloxyd in unreinem Zustande erhalten worden war. Man nimmt und wahrscheinlich mit Recht allgemein das durch Säuren aus dem Aceton erhältliche Mesityloxyd als identisch mit dem durch Alkalien entstehenden Mesityloxyd (wegen Gleichheit des Geruchs und des Siedepunktes) an, jedoch ist meines Wissens eine vergleichende Untersuchung des auf beiden verschiedenen Wegen dargestellten Mesityloxyds noch nicht ausgeführt worden.

2. Neben dem Mesityloxyd und mit ihm isomer gilt das Dumasin. Kane[3]) beschreibt unter diesem Namen in einer zweiten Abhandlung eine Verbindung, die er durch Leiten von Aceton oder Essigsäure durch glühende Röhren, ferner durch rasche trockene Destillation essigsaurer Salze gewann, und die nach ihm ebenfalls bei 120° sieden soll. Ihre Zusammensetzung nahm er nach falsch berechneten Analysen zu $C_{10}H_{16}O$ an. Sowohl die von ihm gefundene Zusammensetzung (77.74 pCt. C und 10.44 pCt. H) wie die von ihm gefundene Dampfdichte (5.204) stimmen jedoch annähernd auf die Formel $C_9H_{14}O$ (berechnet C = 78.26, H = 10.15, D = 5.05 pCt.), d. h. auf Phoron, nur würde dann der Siedepunkt viel zu niedrig gefunden worden sein. Später hat Heintz[4]) aus den Destillationsproducten grösserer Mengen eines Gemisches von 2 Theilen Bleizucker mit 1 Theil Kalk eine kleine Menge Oel isolirt, das von Aceton und Wasser be-

[1]) Pogg. Ann. 44. 475.
[2]) Liebg. Ann. 110. 32.
[3]) Pogg. Ann. 44. 494.
[4]) Pogg. Ann. 68. 279.

freit zwischen 120° und 300° siedete, und dessen bei 120—130° siedenden Antheile als $C_6H_{10}O$ zusammengesetzt sich zeigten, während die höher siedenden Theile bei der Analyse Zahlen gaben, die auf Gemische von $C_6H_{10}O$ und $C_9H_{14}O$ schliessen liessen. Heintz hält nun das bei 120—130° siedende Oel für das von Kane beschriebene Dumasin, schreibt ihm daher die Zusammensetzung $C_6H_{10}O$ zu und erklärt es für identisch mit dem Mesityloxyd. Endlich hat Fittig[1]) aus einem von Trommsdorff bezogenen, auf rohem Aceton aufschwimmenden Oel neben Methyläthylketon und Diäthylketon eine bei 120—125° siedende Verbindung $C_6H_{10}O$ isolirt, welche er als Dumasin bezeichnet und welche nach ihm isomer, nicht identisch mit dem Mesityloxyd sein soll. Als charakteristischen Unterschied giebt er an, dass das Dumasin nach längerem Stehen oder anhaltendem Schütteln mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit eine als Krystallmasse sich abscheidende und schon beim Kochen mit Wasser sich zersetzende, nicht in ganz reinem Zustande dargestellte Verbindung $C_6H_{10}O.NaHSO_3 + 2H_2O$ giebt, während Mesityloxyd sich unter keinen Umständen mit saurem schwefligsauren Natrium verbinden soll. Wie später gezeigt werden wird, vereinigt sich auch das Mesityloxyd mit Natriumbisulfit, nur besitzt die Verbindung ganz andere Eigenschaften, wie die von Fittig für das Dumasin-Natriumbisulfit angegebenen.

3. Durch Destillation von Zucker mit Kalk hat zuerst Fremy[2]) eine als Metaceton bezeichnete Verbindung $C_6H_{10}O$ dargestellt, welche seitdem wiederholt (von Liès-Bodart, Gottlieb, Schwarz, zuletzt von Benedikt) untersucht worden ist. Dasselbe entseht neben Aceton und Phoron, wird als eine bei 84° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit beschrieben, die bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Propionsäure liefern soll (Gottlieb, Schwarz), während das Mesityloxyd unter denselben Bedingungen Essigsäure und Kohlensäure liefert. Es ist danach fraglich, ob das Metaceton überhaupt in Beziehung steht zum Aceton, da alsdann die Bildung von Propionsäure bei der Oxydation desselben wenig wahrscheinlich ist, jedenfalls scheint eine eingehende Untersuchung desselben erforderlich.

Was das zweite aus Aceton dargestellte Condensationsproduct, das Phoron, betrifft, so möchte ich hier, indem ich auf die von Kachler[3]) zusammengestellte vortreffliche Tabelle verweise, nur erwähnen, das Fittig[4]) dasselbe aus Aceton und Kalk dargestellt und

---

[1]) Liebg. Ann. 110. 17.
[2]) Liebg. Ann. 15. 278.
[3]) Liebg. Ann. 164. 80.
[4]) Liebg. Ann. 110. 32.

als eine bei 210—220° siedende Flüssigkeit beschrieben hat, Städeler[1]) jedenfalls dasselbe Phoron aus Aceton und Natrium als bei 205 bis 210° siedende Flüssigkeit gewonnen hat, während Baeyer[2]) aus Aceton und Salzsäure das schön krystallisirende, bei 28° schmelzende und bei 196° siedende Phoron rein darstellen lehrte. Gleichwohl ist der (z. B. von Kachler gezogene) Schluss, dass das durch alkalische Condensationsmittel entstehende Phoron nicht identisch ist mit dem durch Salzsäure zu erhaltenden, durchaus nicht gerechtfertigt, da Heintz[3]) das krystallisirte Phoron in glatter Weise aus dem Triacetonamin darstellen konnte.

Dagegen ist nicht damit identisch das bei der Destillation von Zucker mit Kalk entstehende Phoron, welches einen an Bittermandelöl erinnernden Geruch besitzen, bei 208—212° sieden soll und bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Essigsäure und Adipinsäure liefert. Auch dieses Phoron ist von fast allen Forschern, welche es in Händen gehabt haben, als aus Aceton sich bildend aufgefasst worden. Mit dieser Anschauung steht jedoch die Bildung von Adipinsäure bei der Oxydation desselben nicht im Einklang. (Das aus Camphersäure und aus Campher darstellbare Phoron liegt als nicht vom Aceton abstammend vorläufig ausserhalb des hier umgrenzten Gebietes.)

Wie oben erwähnt, ist mir in dankenswerthester Weise von Herrn Bannow aus der Kahlbaum'schen Fabrik ein als »Rückstände von der Phorondarstellung« bezeichnetes Oel zur Disposition gestellt worden, welches bei der fractionirten Destillation von ca. 220° bis über 350° siedete und auch nach oft wiederholter Fractionirung keine ganz constant siedenden Producte lieferte. Jedoch zeigte sich bald eine Anhäufung von Substanz bei den zwischen 245° und 255° siedenden Antheilen und namentlich bei 251—252°, welcher Theil der Analyse unterworfen wurde:

1) 0.1646 g Substanz gaben 0.157 g H_2O und 0.486 g CO_2
2) 0.121 g Substanz gaben 0.1195 g H_2O und 0.3585 g CO_2

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Oeles zu $C_{12}H_{18}O$:

	Theorie	Versuch	
C	80.90	80.53	80.90 pCt.
H	10.11	10.59	10.93 »

Das Oel, welchem ich den Namen Xyliton beilegen möchte, ist gelblich gefärbt, nicht ganz leichtflüssig, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der namentlich in verdünntem Zustande lebhaft an den des

---

[1]) Liebg. Ann. 111, 272.
[2]) Liebg. Ann. 140. 297.
[3]) Liebg. Ann. 187. 250.

Geraniumöls erinnert, ist völlig unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether etc., wird durch concentrirte Säuren leicht verharzt, wird ferner durch Oxydationsmittel lebhaft angegriffen und zeigt im Uebrigen ähnliche Reaktionen wie das Phoron. (Löwig giebt den Siedepunkt des Xylitöls als über 200°, Weidmann und Schweizer als weit über 200° liegend an.)

Die höher siedenden Antheile des Rohöls werden immer dickflüssiger und die oberhalb 330° sind fast harzartig. Um über die Natur dieser Stoffe einigermassen Aufschluss zu erhalten, wurde die bei 310—320° siedende Fraktion, welche einen dicken Syrup bildet, der Analyse unterworfen. Beiläufig sei bemerkt, dass diese hochsiedenden Fraktionen bei jeder neuen Destillation etwas Wasser abspalteten.

Die Analyse gab folgendes unerwartete Resultat:

0.1808 g Substanz gaben 0.1632 g H_2O und 0.4938 g CO_2.

Demnach enthält die Substanz 74.4 pCt. Kohlenstoff und 10.28 pCt. Wasserstoff, während eine Verbindung $C_6H_{10}O$ 73.4 pCt. Kohlenstoff und 10.2 pCt. Wasserstoff besitzt. Da nun die Oxydationsproducte (mit Kaliumpermanganat) der hochsiedenden Substanz völlig identisch sind mit denen des Xylitons, so glaube ich, dass derselben die Formel $C_{12}H_{20}O_2$ zukommt und sie in derselben Beziehung steht zum Mesityloxyd, wie der Diacetonalkohol[1]) $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2.C(OH)CH_2COCH_3$ zum Aceton. Ueber die Oxydationsproducte des Xylitons, deren Isolirung bis jetzt grosse Schwierigkeiten bereitet, hoffe ich in einer späteren Mittheilung berichten zu können.

Um über die Constitution des Mesityloxyds und des Phorons (beide mittelst Salzsäure aus dem Aceton dargestellt) Aufschluss zu erhalten, habe ich trotz der von anderen Forschern, zuletzt von Claisen[2]), wiederholt ausgeführten Oxydationsversuche, wobei stets lediglich Essigsäure und Kohlensäure, beziehungsweise Ameisensäure, als einzige Oxydationsproducte nachgewiesen werden konnten, beide Stoffe der Oxydation unterworfen. Die früheren Versuche mussten mit negativem Erfolge enden, weil stets saure Oxydationsmittel angewendet worden waren, durch verdünnte Säuren aber, wie Claisen a. a. O. nachgewiesen hat, sowohl das Mesityloxyd wie das Phoron zunächst in Aceton übergehen, so dass bei allen Versuchen lediglich

---

[1]) In meiner ersten Mittheilung habe ich angegeben, dass ich die Isolirung dieser Muttersubstanz des Mesityloxyds, die ich dort Acetol genannt habe, versuchen wolle. Es war mir damals entgangen, dass bereits Heintz diese Verbindung als Diacetonalkohol sehr eingehend beschrieben hat (siehe Liebg. Ann. 178, 342).

[2]) Liebg. Ann. 180, 1.

das letztere oxydirt wurde. Ich wandte als Oxydationsmittel Kaliumpermanganat in neutraler Lösung an. Bekanntlich wird Aceton in der Kälte von Kaliumpermanganat nicht angegriffen, und ich hatte deshalb Aussicht, dieses, falls es sich bei der Oxydation bilden sollte, fassen zu können. Mesityloxyd und Phoron werden dagegen sehr energisch von Chamäleonlösung oxydirt. Ich wählte als Oxydationsflüssigkeit stets eine 5procentige Lösung und führte die Oxydation unter Kühlung mit Wasser aus. So ist es mir beim Mesityloxyd vollständig, beim Phoron wenigstens zum Theil gelungen, die Constitution festzustellen.

Ich operirte in folgender Weise. Mesityloxyd wurde in etwa der 10fachen Menge Wasser vertheilt, die Permanganatlösung in etwas weniger als der berechneten Menge (das vierfache Gewicht Kaliumpermanganat) hinzugefügt, die vom Braunstein filtrirte Lösung auf ein kleines Volumen verdampft, mit Schwefelsäure angesäuert, wobei viel Kohlensäure entwich, und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterliess einen Rückstand, der hauptsächlich aus Essigsäure bestand, aber nach dem Verdunsten der Essigsäure hinterblieb eine verhältnissmässig kleine Menge krystallisirbarer Substanz, welche bei 76—77° schmolz und sowohl durch die Analyse, wie durch ihr schwer lösliches Zinksalz sich identisch mit der Oxyisobuttersäure (Acetonsäure), welche bei 79° schmilzt, erwies.

0.23 g Substanz gaben 0.154 g H_2O und 0.3829 g CO_2.

Die Formel $C_4H_8O_3$ verlangt:

	Theorie	Versuch
C	46.15	45.01 pCt.
H	7.69	7.43 »

Demnach zerfällt das Mesityloxyd bei der Oxydation in Essigsäure und Oxyisobuttersäure, deren Entstehung leicht erklärlich ist, wenn wir das Mesityloxyd, wie auch allgemein angenommen wird, als $(CH_3)_2 . C = CH . CO . CH_3$ annehmen. Bei der Oxydation würde, wenigstens zum Theil, zunächst Addition von H_2O erfolgen, wodurch die Verbindung $(CH_3)_2 . C(OH) . CH_2 . CO . CH_3$ entstünde, die dem Popoff'schen Gesetz zu Folge in $(CH_3)_2 . C(OH) . CO_2H$ und $CH_3 . CO_2H$ zerfiele.

Die in analoger Weise ausgeführte Oxydation des Phorons, welches wenigstens 7 Atome Sauerstoff zu seiner Oxydation braucht, hat bisher kein so glattes Resultat ergeben. Als Hauptprodukte der Oxydation wurden stets Kohlensäure, Oxalsäure und namentlich Aceton gefunden, letzteres in so grosser Menge, dass es im höchsten Grade wahrscheinlich ist, dass $^2/_3$ des Phoronmoleküls in Aceton sich umwandeln. Dagegen konnten kaum Spuren von Essigsäure nachgewiesen werden. Die Entstehung dieser Produkte bietet keine Schwierigkeit,

wenn wir die zuerst von Claisen dem Phoron zugeschriebene Constitution $(CH_3)_2 . C = CH . CO . CH = C . (CH_3)_2$ annehmen. Alsdann würde der Angriff des Oxydationsmittels zunächst bei den beiden doppelten Bindungen erfolgen:

$$(CH_3)_2 . C = CH . CO . CH = C . (CH_3)_2 + 6O = 2(CH_3)_2 . CO + CO_2H . CO . CO_2H,$$

d. h., es würden zunächst 2 Moleküle Aceton und 1 Molekül Mesoxalsäure entstehen, letztere aber ihrerseits sofort weiter zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt werden. Nur nach dieser Constitutionsformel des Phorons ist es auch erklärlich, dass bei der Oxydation keine Essigsäure entsteht. Ich habe jedoch in geringer Menge auftretende Nebenprodukte noch nicht untersucht und gebe daher die ausgesprochene Meinung nur unter Vorbehalt.

Wie oben erwähnt, führt Fittig in seiner Abhandlung über das Dumasin als charakteristischen Unterschied zwischen Dumasin und Mesityloxyd an, dass das Dumasin sich allmählich mit Natriumbisulfit vereinige, das Mesityloxyd nicht. Ich habe, da mir vorläufig noch kein Dumasin zur Verfügung stand, untersucht, ob in der That das Mesityloxyd sich »unter keinen Umständen« mit saurem, schwefligsaurem Natrium vereinige. Ich liess daher Mesityloxyd mit einer nicht ganz concentrirten Lösung von $NaHSO_3$ unter häufigerem Schütteln zusammenstehen, und war erstaunt, die aufschwimmende Oelschicht allmählich (innerhalb zweier Tage) verschwinden zu sehen. Es wurde daher concentrirteste $NaHSO_3$-Lösung angewendet, aber auch bei dieser Lösung verschwand allmählich das Mesityloxyd und es entstand nur eine sehr geringe krystallinische Abscheidung, welche nach dem Absaugen der Flüssigkeit auf Zusatz eines Tropfens Wasser in eine klebrige, harzige Masse sich verwandelte und daher nicht weiter untersucht werden konnte. Nun wurde die Sulfitlösung mit Soda neutralisirt, aber es schied sich kein Mesityloxyd, selbst beim Kochen der Lösung, ab, ebenso wenig konnte das Mesityloxyd auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zur Sulfitlösung wieder abgeschieden werden. Es war also klar, dass eine Verbindung des Mesityloxyds mit Natriumbisulfit, entsprechend den Verbindungen der Ketone mit $NaHSO_3$ nicht gebildet worden war. Andererseits musste aber gleichwohl eine Vereinigung stattgefunden haben, die jedoch nur durch Lösen der doppelten Kohlenstoffbindung ermöglicht wurde, so dass das Salz einer Sulfonsäure $(CH_3)_2 . C(SO_3Na) . CH_2 . CO . CH_3$ entstanden sein musste. Es wurde daher die Lösung des Mesityloxyds im Natriumbisulfit mit Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt, die Flüssigkeit zur Trockene verdampft und der Salzrückstand mit warmem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung hinterliess nach dem

Verdampfen eine weisse Krystallmasse, die theils aus absolutem Alkohol, theils aus Wasser umkrystallisirt und analysirt wurde.

1) 0.3294 g Substanz gaben 0.1625 g H_2O und 0.3964 g CO_2,
2) 0.2502 g Substanz gaben 0.1248 g H_2O und 0.3024 g CO_2,
3) 0.3720 g Substanz gaben 0.2029 g H_2O, 0.4237 g CO_2 und 0.1174 g Na_2SO_4,
4) 0.3670 g Substanz gaben 0.1188 g Na_2SO_4,
5) 0.4520 g Substanz gaben 0.1460 g Na_2SO_4,
6) 0.3318 g Substanz gaben 0.3546 g $BaSO_4$,
7) 0.3890 g Substanz gaben 0.3893 g $BaSO_4$.

Daraus berechnet sich die Formel $C_6H_{11}O.SO_3Na + H_2O$:

	Theorie	Versuch		
C	32.72	32.82	32.96	31.06 pCt.
H	5.91	5.48	5.54	6.06 »
S	14.55	14.67	13.8	— »
Na	10.45	10.49	10.46	10.22 »

Die direkte Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, weil das Salz bei 95° schmilzt und sich dann zu zersetzen beginnt. Das Salz ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, zersetzt sich aber, wenn auch nur in geringer Menge, beim längeren Kochen seiner Lösung. Durch concentrirte Natronlauge wird es leicht unter Abscheidung von Mesityloxyd zersetzt. Andere Salze dieser Isobutylmethylketonsulfonsäure, die sämmtlich leicht löslich zu sein scheinen, sind noch nicht dargestellt worden.

Es lag nahe, zu versuchen, auch vom Phoron eine derartige Sulfonsäure darzustellen und in der That löst sich auch Phoron, wenn auch viel langsamer, in Natriumbisulfitlösung. so dass erst nach circa 14 Tagen fast sämmtliches Phoron verschwunden ist. Die Lösung wird wie bei dem Mesityloxyd mit Soda schwach alkalisch gemacht, zur Trockene verdampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich in glänzenden, farblosen Prismen ein Salz aus, welches sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol sich löst und die Zusammensetzung $C_9H_{14}O.2NaHSO_3 + 2^1/_2 H_2O$, d. h. $(CH_3)_2.C(SO_3Na).CH_2.CO.CH_2.C(SO_3Na).(CH_3)_2 + 2^1/_2 H_2O$ besitzt, also Diisobutylketondisulfonsaures Natrium ist. Bei 105°, wobei noch durchaus keine Zersetzung eintritt, wird das Salz nicht ganz wasserfrei.

0.4142 g Substanz verloren bei 105° 0.0438 g H_2O = 10.75 pCt.
0.4726 g Substanz verloren bei 105° 0.0494 g H_2O = 10.50 »

Die oben gegebene Formel verlangt 11.76 pCt. Wasser.

In der Analyse zeigte die lufttrockene Substanz folgende Zusammensetzung:

1) 0.4522 g Substanz gaben 0.2326 g H_2O, 0.4620 g CO_2 und 0.1630 g Na_2SO_4,
2) 0.3377 g Substanz gaben 0.1249 g Na_2SO_4,
3) 0.4142 g » » 0.1484 g »
4) 0.4422 g » » 0.5319 g $BaSO_4$

Der Formel $C_9H_{16}O(SO_3Na)_2 + 2^1/_2 H_2O$ entsprechen:

	Theorie		Versuch		
C	27.62	27,86	—	—	pCt.
H	5.37	5.71	—	—	»
S	16.37	16.52	—	—	»
Na	11.76	11.68	11.98	11.61	»

Auch das Xyliton $C_{12}H_{18}O$ verbindet sich anscheinend mit Natriumbisulfit und es wäre daraus eine Trisulfonsäure zu erwarten, allein die Lösung des Oels in dem $NaHSO_3$ erfolgt so langsam, dass ich bis jetzt zur Sulfonsäure noch nicht habe gelangen können.

Da das Dumasin, falls es in der That existiren und vom Mesityloxyd verschieden sein sollte, stets durch hohe Temperatur aus essigsauren Salzen entsteht, so hoffte ich es in den sogenannten Holzölen, d. h. den Ketonen etc., welche bei der Rektification des Holzgeistes als Nebenprodukt erhalten werden, anzutreffen. Durch die Freundlichkeit des Herrn Grodzki, welcher für mich eine grössere Partie der Holzöle einer oberflächlichen Fraktionirung unterwarf, gelangte ich in den Besitz nahezu eines Kilogramms eines bei 120—130° übergehenden Oeles. Durch sorgfältige Fraktionirung desselben konnte ich leicht ein constant bei 129—131° siedendes Oel abscheiden, dessen Geruch völlig verschieden von dem des Mesityloxyds war, das sich sehr leicht und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung mit Natriumbisulfit zu einer schwer löslichen, durch Soda und durch verdünnte Säuren sofort zersetzbaren Verbindung vereinigte, also auch hierin vom Mesityloxyd sich unterschied. Allein dieses Oel, welches ebenfalls ein ungesättigtes Keton ist, besitzt die Zusammensetzung C_5H_8O und ist bereits von Claisen[1]) isolirt worden. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass schon Claisen a. a. O. vermuthet, dieses Keton sei vielleicht der von Fittig Dumasin genannte Körper. (Gefunden wurden in dem theils nur durch Fraktionirung, theils durch Ueberführung in die Natriumbisulfitverbindung gereinigten Oel C = 69.7 pCt. und 70.8 pCt., H = 10.0 pCt. und 9.8 pCt., während die Formel C_5H_8O 71.43 pCt. C und 9.52 pCt. H, die Formel $C_6H_{10}O$ dagegen 73.47 pCt. C und 10.20 pCt. H verlangt.)

Von Herrn Trommsdorff sind mir vor wenigen Tagen in zuvorkommendster Weise Fraktionen eines Oeles, welches auf dem Roh-

[1]) Diese Berichte VIII, 1257.

aceton aufschwimmt, und welches Fittig seiner Zeit untersucht hat, übersandt worden. Die unter 150° siedenden Antheile dieses Oeles besitzen in der That den charakteristischen Geruch des Holzöles. Ich hoffe nun in einer nächsten Mittheilung Aufschluss über die Natur des Dumasins geben zu können.

Schliesslich sei mir erlaubt, den drei Herren, welche mich bei dieser Untersuchung durch Ueberlassung des sonst schwierig zu beschaffenden Materials freundlichst haben unterstützen wollen, den Herren Bannow, Grodzki und Trommsdorff, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

114. W. Spring: Bildung von Legirungen durch Druck.

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

Ich zeigte in den Jahren 1878[1]) und 1880[2]), dass verschiedene Substanzen, wenn man sie im gepulvertem Zustande einem Druck von verschiedenen tausenden Atmosphären aussetzt, sich so innig zusammenbinden, dass aus ihnen Blöcke entstehen, welche einer vorher geschmolzenen Masse ganz ähnlich sind. Körper, welche verschiedene allotropische Zustände aufweisen, der Schwefel z. B. gehn von dem einem zu dem anderen Zustand über, aber nur dann, wenn man sie im Zustande ihrer geringsten Dichtigkeit zusammenpresst: so gehen z. B. der plastische und der prismatische Schwefel in octaëdrischen Schwefel über[3]). Es ging auch aus meinen Untersuchungen hervor, dass wenn man ein Gemisch von mehreren festen Substanzen zusammenpresst, dann immer eine chemische Reaktion stattfindet, wenn das specifische Gewicht der entstehenden Verbindung ein grösseres ist, als die specifischen Gewichten seiner Componenten, so geht ein Gemisch von Kupfer und Schwefel sehr leicht in Halbschwefelkupfer über.

Bringt man jene Thatsachen mit anderen schon längst bekannten zusammen z. B. dass Gase durch Druck flüssig gemacht werden können, oder dass feste Substanzen während der Pressung einen verschiedenen Schmelzpunkt haben, so glaube ich diesen allgemeinen Satz aufstellen zu können, dass die Materie den Zustand einnimmt, welcher

---

[1]) Bulletins de l'Académie de Belgique, 2. Série, t. XLV, No. 6.

[2]) Ib. Ib. 2. Série, t. XLIX, No. 5.

[3]) Ich füge noch hinzu, dass einfach unter Druck womöglichst ohne Reibung das gelbe Quecksilberjodid in das rothe krystallinische übergeht. Letzteres besitzt ein grösseres specifisches Gewicht.

dem Volumen, welches die Materie einzunehmen gezwungen ist, entspricht.

Um jenen Satz noch mehr geltend zu machen, schien es mir, dass die Bildung von Legirungen besonders von den leicht schmelzbaren, als eine sichere und scharfe Bestätigung dafür dienen könnte. Denn im Falle sich keine Legirung bildet, also wenn die Metalle sich nur innig miteinander zusammenmischen, so darf der Schmelzpunkt der angewandten Substanzen sich nicht ändern; entsteht im Gegentheil eine Legirung, so muss der Schmelzpunkt sinken.

Ein grobes Pulver aus Feilspänen von Wismuth, Cadmium und Zinn bestehend und in solchen Verhältnissen zusammengemischt, dass dasselbe den Verhältnissen der Wood'schen Legirung entsprach, wurde einem Drucke von 7500 Atmosphären ausgesetzt. Die Wood'sche Legirung schmilzt bekanntlich bei 65°.

Der durch den Druck erhaltene Block wurde noch einmal durch Feilen gepulvert, dann das Pulver demselben Druck wieder unterworfen. Ich erhielt auf diese Weise einen Metallblock, dessen physikalische Eigenschaften denen der Wood'schen Legirung vollkommen entsprechen, z. B. was Dichtigkeit, Farbe, Härte, Sprödigkeit und Bruch anbelangt; in, auf 70° erwärmtes, Wasser geworfen schmolz das Metall sofort.

Nachher unterwarf ich dem Druck ein Gemisch von Blei, Wismuth und Zinn, in den Verhältnissen der Rose'schen Legirung, welche bei 95° schmilzt. Nach zwei Pressungen erhielt ich Blöcke die in siedendem Wasser schmolzen.

Zum Schluss wurde ein Gemisch von Zink und Kupferfeilspänen dem Druck unterzogen. Nach der ersten Pressung bekam ich nur eine Art Conglomerat der beiden Metalle; feilt man aber das Conglomerat, presst wieder und wiederholt diese Operation fünf bis sechs Mal, so bekommt man einen Block, welcher dem gewöhnlichen Messing ganz ähnlich ist, nur ist die Farbe etwas dunkler. Da das specifische Gewicht des Messings ungefähr dem der beiden Metalle gleich ist, so lässt es sich leicht erklären, warum das Messing so schwierig durch Druck zu erhalten ist; auch ist jenes ein Beweis für die Richtigkeit meines oben ausgesprochenen Satzes.

Ich glaube noch folgende durch Hrn. Ingenieur Romna aus Lüttich beobachtete und mir gütigst durch Hrn. Professor Folie zur Kenntniss gebrachte Thatsache mittheilen zu dürfen.

Hr. Romna versuchte einen feinen Platindraht zur Darstellung des Fadennetzes eines Fernrohrs auf folgende Weise zu erhalten. Ein mit Silber galvanoplastisch überzogener schon feiner Platindraht wurde dem Zieheisen unterworfen in der Hoffnung, nachher durch

Behandlung des Drahts mittelst Salpetersäure die Silberhülle zu entfernen und den erwünschten feinen Platindraht zu bekommen. Herr Romna beobachtete, dass durch diese Behandlung nicht allein das Silber, sondern das ganze Metall in Lösung ging. Es ist selbstverständig, dass der bei dem Ausziehen des Drahts entstandene Druck das Platin und das Silber zu einer Legirung vereinigt hat.

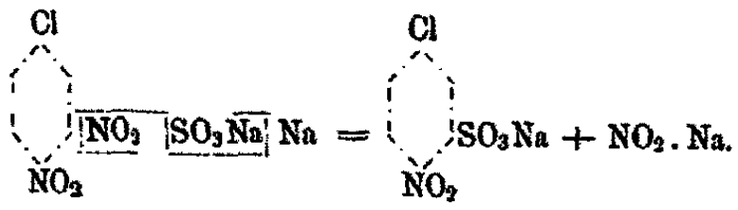
115. Aug. Laubenheimer: Ueber Orthodinitroverbindungen.

(Vierte Mittheilung.)

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

Wie ich früher gezeigt habe[1]), reagiren die Orthodinitroverbindungen mit Alkalien, Ammoniak und primären Aminen in der Weise, dass eine der beiden Nitrogruppen gegen eine andere Atomgruppe ausgetauscht wird. So habe ich beispielsweise aus *o*-Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)(NO_2)$ durch Kochen mit Natronlauge *o*-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$ und durch Behandlung von *o*-Dinitrobenzol mit Ammoniak neben Ammoniumnitrit $NH_4\cdots O\cdots N{=}O$[2]) das *o*-Nitranilin $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$ erhalten.

Ich habe nun gefunden, dass die Orthodinitroverbindungen auch mit schwefligsaurem Natrium reagiren. Zu diesen Versuchen verwandte ich zunächst das früher von mir[3]) beschriebene, bei 36.3°, 37.1° und 38.8° schmelzende Dinitrochlorbenzol $C_6H_3\begin{cases}(1)Cl\\(3)NO_2\\(4)NO_2\end{cases} = C_6H_3\begin{cases}(1)NO_2\\(2)NO_2\\(4)Cl\end{cases}$, da von den Orthodinitroverbindungen dieses am leichtesten in grösserer Menge erhalten werden kann. Wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, reagirt dieses Dinitrochlorbenzol mit schwefligsaurem Natrium in der Weise, dass neben Natriumnitrit das Natriumsalz einer Nitrochlorbenzolsulfosäure entsteht:



Kocht man das Dinitrochlorbenzol mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem schwefligsaurem Natrium am Rückflusskühler

[1]) Diese Berichte IX, 768 u. 1826; XI, 1155.
[2]) Diese Berichte XI, 303.
[3]) Diese Berichte IX, 760.

mehrere Tage lang, so geht die Nitroverbindung allmählich in Lösung, und man erhält eine roth gefärbte Flüssigkeit, aus der, wenn sie concentrirt genug war, beim Erkalten ein Theil des gebildeten nitrochlorbenzolsulfosauren Natriums auskrystallisirt. Die Mutterlauge, aus welcher man durch Einengen noch mehr von dem Natriumsalz gewinnt, enthält neben einer roth gefärbten Verbindung salpetrigsaures Natrium; beim Erwärmen der Mutterlauge mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln sich rothe Dämpfe und auf Zusatz von Salzsäure und Jodkalium wird Jod ausgeschieden.

Das Natriumsalz der Nitrochlorbenzolsulfosäure wurde zuerst aus Alkohol und schliesslich aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_3Cl(NO_2)(SO_3Na)+2H_2O$. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff . .	4.74	4.84 pCt.
Schwefel . .	10.83	10.98 »
Chlor . . .	12.02	12.17 »
Natrium . .	7.78	7.74 »
Wasser . . .	12.18	12.25 »

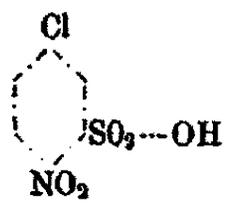
Dieses Natriumsalz krystallisirt aus Alkohol in glänzenden flachen Nadeln, aus Wasser in glasglänzenden dünnen Prismen oder Nadeln und besitzt eine schwach röthlichgelbe Farbe. Es ist luftbeständig und verliert beim Trocknen über Schwefelsäure 1 Mol. H_2O (Gef. 6.15 pCt., Ber. 6.09 pCt.); das zweite Krystallwassermolekül entweicht beim Erhitzen auf 120—130°. Das Salz löst sich bei 5.3° in 15.8 Th. Wasser. In Alkohol ist es schwerer löslich. Seine concentrirte wässrige Lösung wird nicht gefällt durch Chlorcalcium, Bleizucker, Bleiessig, salpetersaures Silber, Kupfervitriol, Quecksilberchlorid und salpeters. Quecksilberoxydul; auch bei Zusatz von Chlorbaryum blieb die Flüssigkeit klar, und erst bei längerem Stehen der Mischung schieden sich einige prismatische Krystalle ab. Durch mässig concentrirte Schwefelsäure wird die Sulfosäure nicht (oder nur theilweise) aus ihrem Natriumsalz abgeschieden. Löst man von dem letzteren etwas in wenig warmem Wasser, versetzt mit überschüssiger Schwefelsäure, lässt erkalten und krystallisirt das abgeschiedene Salz aus Alkohol einmal um, so erhält man ein Product, welches vorwiegend aus lederfarbenen compacten Prismen besteht. Wie die Analyse zeigte, lag ein Gemenge eines wasserärmeren Natriumsalzes mit dem 2 Mol. H_2O enthaltenden Salz vor. Beim Erhitzen auf 120—130° verlor das Salzgemenge 7.27 pCt. Wasser, und der Rückstand enthielt dann 8.84 pCt. Natrium, während für das wasserfreie Salz sich 8.86 pCt. Natrium berechnen.

BIBLIOTHEQUES DE L'UNIVERSITE DE PARIS · ORSAY

Das Amid der Nitrochlorbenzolsulfosäure $C_6H_3Cl(NO_2)(SO_2.NH_2)$ habe ich in bekannter Weise aus dem (entwässerten) Natriumsalz durch gelindes Erwärmen mit Phosphorsuperchlorid und Zersetzung des mit Wasser behandelten Productes mit Ammoniak dargestellt. Es wurde zuerst aus Alkohol, dann aus Wasser umkrystallisirt und auf diese Weise von einem anderen Körper, der in Wasser und namentlich auch in heissem Alkohol schwerlöslich ist, getrennt. Es krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen Blättchen, aus Wasser in Nadeln, welche federförmig gruppirt sind, wenn die Ausscheidung langsam erfolgte. Es schmilzt bei 158—159° (nicht corr.) und löst sich ziemlich leicht in Alkohol, wenig in kaltem Wasser. Die Analyse des bei 100° getrockneten Amides ergab:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel . .	13.5	13.2
Stickstoff . .	11.8	12.1

Wie ich früher mittheilte[1]), wird bei Einwirkung von Ammoniak und von Natronlauge auf das Dinitrochlorbenzol $C_6H_3.Cl(1)NO_2(3)NO_2(4)$ die dem Chloratom gegenüber in der Metastellung befindliche Nitrogruppe gegen NH_2, resp. OH ausgetauscht. Hiernach ist es sehr wahrscheinlich, dass der Nitrochlorbenzolsulfosäure, deren Natriumsalz bei Einwirkung von schwefligsaurem Natrium auf das Dinitrochlorbenzol gebildet wird, die Formel



zukommt.

Giessen, Universitäts-Laboratorium, im März 1882.

---

116. Oscar Jacobsen und R. Neumeister: Ueber Bromchloral, Chlorobromal, Bromochloroform und Chlorobromoform.

[Mittheilung aus dem Chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

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

Bekanntlich wird bei der Bereitung des Chloralalkoholats aus Alkohol und Chlor als letztes Zwischenprodukt Dichloracetal gebildet, welches dann bei weiterer Einwirkung von Chloräthylchlorid und Chloralalkoholat liefert:

$$CHCl_2.CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + Cl_2 = CCl_3.CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix} + C_2H_5Cl.$$

[1]) Diese Berichte IX, 1827; vgl. ferner XI, 1162.

In entsprechender Weise lässt sich durch Einwirkung von Brom auf Dichloracetal das Bromchloralalkoholat und durch Einwirkung desselben auf Monochloracetal das Chlorobromalalkoholat gewinnen.

In Dichloracetal (Siedep. 186°), welches am Rückflusskühler anfänglich auf etwa 50°, schliesslich auf 100° erwärmt wird, trägt man in kleinen Antheilen so lange Brom ein, wie dieses noch merklich entfärbt wird. Nachdem man dann die unter 100° destillirenden, wesentlich aus Aethylbromid bestehenden Antheile abdestillirt hat, wird der Rückstand mit überschüssigem kohlensaurem Kalk versetzt und weiter destillirt. Die nun zwischen 115 und 130° übergehende farblose Flüssigkeit erstarrt in der Kälte zu einem Krystallbrei, aus welchem durch Absaugen, Auspressen und nochmaliges Destilliren fast reines (nur etwas Hydrat enthaltendes) Bromalalkoholat gewonnen wird.

Bromochloral, $CCl_2Br.CHO$, durch Zersetzung des Alkoholats mit kalter, concentrirter Schwefelsäure erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit von chloralähnlichem, aber noch stärker zu Thränen reizendem Geruch. Sdp. 126°. Spec. Gewicht 1.9176 bei 15°. In ganz reinem Zustande in Glasröhren eingeschmolzen hält es sich im Dunkeln unbegrenzt lange unverändert. Am Licht färbt es sich allmählich gelblich. Bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure polymerisirt es sich zu Metabromochloral, einer amorphen, porcellanartigen, geruchlosen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Masse, die beim Erhitzen auf 270° wieder in Bromochloral übergeht.

Bromochloralhydrat, $CCl_2Br.CH<^{OH}_{OH}$; hygroskopische, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystallmasse; weniger löslich in Chloroform, woraus die Verbindung in farblosen, rhombischen Blättern krystallisirt. Schmelzp. 51°.

Bromochloralalkoholat, $CCl_2Br.CH<^{OC_2H_5}_{OH}$, aus Bromochloral und gleichen Molekülen ganz absolutem Alkohol gewonnen, krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt wir durch Umschmelzen und Auspressen nicht über 43° zu erhöhen vermochten.

Bromochloralid, $C_5H_2Cl_4Br_2O_3$ bildet sich, wenn Bromochloral mit einem Gemisch von gewöhnlicher mit etwas rauchender Schwefelsäure erhitzt wird, bis sich schweflige Säure zu entwickeln beginnt. Es scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit auf Wasserzusatz in Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten werden. Farblose, bei 122° schmelzende Prismen.

Zur Gewinnung des Chlorobromals wurde Monochloracetal (aus Dichloräther und Alkohol gewonnen; Sdp. 154—160°) anfangs in der Kälte, schliesslich bei 100° mit Brom behandelt und nach dem

Abdestilliren des überschüssigen Broms und des Aethylbromids der über 100° bleibende Rückstand mit kohlensaurem Kalk versetzt. Bei weiterem Destilliren erhält man hier nicht wesentlich das Chlorobromalalkoholat, sondern es destillirt wegen der grossen Siedepunktsdifferenz der dissociirten Komponenten zunächst der Alkohol, worauf erst gegen 150° wesentlich Chlorobromal übergeht.

Chlorobromal, $CClBr_2 . CHO$. Dem Bromochloral ähnliche, farblose Flüssigkeit. Sdp. 148—149°. Spec. Gewicht 2.2793 bei 15°. Das Chlorobromal erleidet auch bei Gegenwart von Schwefelsäure keine Polymerisation.

Chlorobromalhydrat, $CClBr_2 . CH{<}^{OH}_{OH}$. Kleine, wohlausgebildete Prismen. Schmp. 51—52°.

Chlorobromalalkoholat, $CClBr_2 . CH{<}^{OC_2H_5}_{OH}$. Lange, bei 46° schmelzende Nadeln. Bromochloral und Chlorobromal verbinden sich, wie das Chloral, auch direkt mit Amiden. Die aus heissem Weingeist in schönen Blättern krystallisirenden Verbindungen mit Acetamid gleichen durchaus derjenigen des Chlorals und zeigen, — wie ebenfalls die Acetamidverbindung des Bromals, auch genau denselben Schmelzpunkt von 158°, der übrigens anscheinend richtiger als der Dissociationspunkt zu bezeichnen ist.

Durch Behandlung mit Kalilauge wurden aus dem Bromochloral- und dem Chlorobromalhydrat das Bromochloroform und das Chlorobromoform gewonnen:

Bromochloroform (Bromdichlormethan), $CHBrCl_2$. Farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, die nur am Licht sich allmählich gelb färbt. Sdp. 91—92°. Spec. Gewicht 1.9254 bei 15°.

Chlorobromoform (Chlordibrommethan), $CHBr_2Cl$. Eine der vorigen Verbindung sehr ähnliche, bei 123—125° unter spurweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 2.4450 bei 15°.

Die Bildung des Bromochloralalkoholats aus Dichloracetal und Brom liefert eine weitere Bestätigung dafür, dass auch das Chloralalkoholat bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol aus dem zunächst gebildeten Dichloracetal entsteht. Für die zuerst von Lieben (diese Berichte III, 907) gemachte, sehr wahrscheinliche Annahme, dass hierbei das Dichloracetal zu Trichloracetal weiter chlorirt und erst dieses letztere durch die Salzsäure in Aethylchlorid und Chloralalkoholat zerlegt werde, haben wir indess keinen experimentellen Beweis beizubringen vermocht. Es gelang uns nicht, ein reines Trichloracetal als Nebenprodukt von der Chloralbereitung oder als Produkt der weiteren Chlorirung von Dichloracetal zu isoliren. Das feste Trichloracetal, welches Paternò auf diesem Wege darstellte, kann übrigens

auch nicht das Vorprodukt des Chloralalkoholats sein. Letzteres könnte sich vielmehr nach der Gleichung $CCl_3 . CH<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + HCl = CCl_3 . CH<^{OC_2H_5}_{OH} + C_2H_5Cl$ nur aus dem von Wurtz und Frapolli aus Tetrachloräther und Alkohol gewonnenen flüssigen Trichloracetal, und nicht aus einem Isomeren desselben bilden.

Wir fanden indess, dass dieses flüssige Trichloracetal weder in der Kälte, noch bei einer schliesslich über 150° gesteigerten Temperatur von gasförmiger Salzsäure angegriffen wurde. Hierin änderte sich auch Nichts, als wir, um die Salzsäure im Entstehungsmoment einwirken zu lassen, ein Gemisch von Trichloracetal und flüssigen Paraffinen mit Chlor behandelten.

---

117. R. Neumeister: Bromdichloressigsäure und Chlordibromessigsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

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

Wird Bromochloral oder Chlorobromal mit der doppelten Menge rauchender Salpetersäure etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler auf 100° erhitzt, so krystallisirt nach dem Erkalten allmählich die entsprechend substituirte Essigsäure heraus, welche sich durch Absaugen und wiederholtes Auspressen reinigen lässt.

Bromdichloressigsäure — $CCl_2Br . CO_2H$ — krystallisirt aus starker Salpetersäure in grossen, wohlausgebildeten, vierseitigen Prismen, die bei 64° schmelzen. Sie siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 215°. Die destillirte, schwach röthlich gefärbte Säure lässt sich durch Pressen zwischen Fliesspapier wieder völlig farblos erhalten. Sie ist sehr hygroskopisch, besitzt einen stechenden Geruch und zieht auf der Haut Blasen.

In Wasser und Alkohol löst sie sich äusserst leicht, viel weniger leicht in concentrirter Salpetersäure.

Durch Kochen mit Wasser, leichter mit Ammoniak oder Alkalien, wird die Säure in Bromochloroform und Kohlensäure gespalten.

Zink löst sich in ihrer wässrigen Lösung ohne Wasserstoffentwicklung auf. Die Lösung enthält, wenn die Reaktion nicht zu weit fortgesetzt wurde, nur Zinkbromid, kein Chlorid. Es wird also zunächst Dichloressigsäure gebildet.

Die Salze sind meistens gut krystallisirbar. Ihre Lösungen zersetzen sich beim Erhitzen.

Bromdichloressigsaures Kalium, $CCl_2Br.CO_2K + 3H_2O$. Lange, rhombische Prismen, an trockner Luft allmählich verwitternd, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Beim Erhitzen der Lösung entsteht Bromochloroform und kohlensaures Kalium.

Natriumsalz, $CCl_2Br.CO_2Na + 5H_2O$. Grosse, leicht verwitternde Tafeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht auch in Aether. Es schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser und wird bei 120° wasserfrei.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen, feinen, hygroskopischen Nadeln.

Das Zinksalz bildet strahlig krystallinische Aggregate, die wie das vorige Salz an feuchter Luft zerfliessen.

Bleisalz, $(CCl_2Br.CO_2)_2Pb + H_2O$. Schöne, stark glänzende, luftbeständige Prismen, einigermassen schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol, am Licht eine röthliche Färbung annehmend.

Bei 100° wird das Salz wasserfrei; schon bei 110° tritt Zersetzung ein.

Calcium- und Baryumsalz konnten nicht krystallisirt erhalten werden.

Bromdichloressigsäureäthyläther — $CCl_2Br.CO_2.C_2H_5$ — wurde durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure und Fällen mit Wasser dargestellt. Farblose, schwach pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit. Siedep. 188—189°.

Bromdichloracetamid, $CCl_2Br.CONH_2$ wird beim Schütteln des Aethyläthers mit starker Ammoniakflüssigkeit als farblose, krystallinische Masse ausgeschieden. Sehr leicht löslich in Aether, mässig leicht in Alkohol, unlöslich in Chloroform. Es krystallisirt aus Alkohol sehr gut in rechtwinklichen Tafeln, schmilzt bei 139° und siedet unter partieller Zersetzung bei 253—255°.

Chlordibromessigsäure, $CClBr_2.CO_2H$. Der Bromdichloressigsäure ähnliche, hygroskopische Krystallmasse von stechendem Geruch, auf der Haut Blasen ziehend.

Sie krystallisirt aus concentrirter Salpetersäure in rhombischen Blättchen, schmilzt bei 89° und destillirt unter theilweiser Zersetzung bei 232—234°. Durch Kalilauge wird sie allmählich schon in der Kälte unter Bildung von Chlorobromoform zersetzt.

Ihre wässrige Lösung löst Zink ohne Wasserstoffentwicklung. Es wird hierbei der Säure zunächst nur Brom entzogen und anscheinend Chlorbromessigsäure, dann Monochloressigsäure gebildet.

Ihre Alkalisalze werden in der Wärme noch leichter, als diejenigen der vorigen Säure zersetzt. Die Lösungen derselben können nur im Vacuum und unter Vermeidung alkalischer Reaktion concentrirt werden.

Chlordibromessigsaures Kalium, $CClBr_2 . CO_2K + 2H_2O$, krystallisirt in breiten, glänzenden, luftbeständigen Prismen, die im Vacuum über Schwefelsäure verwittern. Mässig leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei 90° entweicht das Krystallwasser, in wenig höherer Temperatur tritt Gelbfärbung ein.

Natriumsalz. Kurze, zerfliessliche Nadeln.

Calciumsalz. Luftbeständige Nadeln.

Das Zinksalz bildet eine zerfliessliche, strahlig krystallisirte Masse.

Das Bleisalz, $(CClBr_2 . CO_2)_2Pb + H_2O$, ist in kaltem Wasser einigermassen schwer löslich. Es bildet feine, zu Warzen gruppirte Nadeln. Aus heissem Alkohol scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig als krystallinisches Pulver ab. Das bei 85° entwässerte Salz zersetzt sich erst bei etwa 125°.

Chlordibromessigsäureäthyläther, $CClBr_2 . CO_2 . C_2H_5$, wie der Aether der vorigen Säure gewonnen, ist eine farblose, angenehm riechende, bei 203° ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit.

Chlordibromacetamid, $CClBr_2 . CONH_2$, wird durch anhaltendes Schütteln des Aethyläthers mit wässrigem Ammoniak erhalten. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, weniger leicht in Alkohol, woraus es in kleinen, glänzenden, quadratischen Tafeln krystallisirt. Schmp. 125°.

---

118. W. Demel: Notiz über schwerverbrennliche Körper.

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

Bei Befolgung der vorzüglichen Methode von F. Kopfer[1]) zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-haltigen Körpern, ist es mir öfters vorgekommen, dass die Kohle, welche viele Substanzen während der Verbrennung ausscheiden, nicht vollständig verbrannt werden konnte. Die Hitze, die der verschiebbare Brenner liefert, erwies sich in diesem Falle als unzureichend; selbst nachdem ich zwei solche Brenner angewendet, und ein glühendes Drahtnetz auf das Verbrennungsrohr aufgelegt hatte, ist es mir nicht immer gelungen, die im Schiffchen befindliche Kohle völlig zu oxydiren.

Auch hat ein Zusatz von Bleichromat zu der zu verbrennenden Substanz unter diesen Umständen keinen günstigen Erfolg geliefert.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1377.

Die Verbrennung solcher Körper gelang aber immer vollständig, sobald ich die im Schiffchen vorhandene Substanz mit etwa der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge an vorher ausgeglühtem Platinmohr oder Platinschwamm überdeckt hatte.

Troppau, im März 1882.

119. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber Chlormalonsäure und deren Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der k. Forstlehranstalt zu Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 11. März; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um unsere Versuche über Darstellungsweise und Zersetzungserscheinungen monohalogensubstituirter Malonsäurederivate zu ergänzen und weiter auszuführen, bemühten wir uns aus dem Monochlormalonsäureester die freie Säure zu erhalten. Die Existenzfähigkeit derselben konnte kaum bezweifelt werden, da die Gewinnung der Monobrommalonsäure Petrieff's[1]) schon früher möglich war.

Der Weg, der uns in dieser Beziehung zum Ziele führte, ist ein höchst einfacher.

Zu einer klaren, kaltgehaltenen Lösung von 25 g Kalihydrat in 200 g absolutem Alkohol wurden 19 g des nach früheren Angaben dargestellten Monochlormalonsäureesters[2]) gebracht. Sofort erstarrte die ganze Masse zu einem dicken Brei, der auch durch Zusatz von mehr Alkohol sich nicht mehr verflüssigte. — Nach zwölfstündigem Stehen wurde die Mutterlauge abgesaugt, der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es konnten auf diese Weise 22 g eines Kaliumsalzes erhalten werden. Da aber dasselbe etwas Kaliumcarbonat beigemengt enthielt, wurde es in wenig Wasser gelöst, mit ein paar Tropfen Essigsäure neutralisirt und durch Zusatz von Alkohol wieder ausgefällt. Durch die Analyse wurde das so dargestellte, krystallinische Salz als monochlormalonsaures Kalium erkannt. — Durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether wurden schöne, glänzende, harte, prismatische Krystalle gewonnen, die nach kurzem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure trüb und undurchsichtig wurden, an der Luft dagegen nach kurzer Zeit zerflossen. Die bei der Analyse gefundenen Werthe ergaben die Formel der

[1]) Diese Berichte XI, 415.

[2]) Diese Berichte XIII, 600.

Monochlormalonsäure $\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$.

	Theorie	Versuch
C_3	25.99	26.07 pCt.
H_3	2.17	2.50 »
O_4	46.21	— »
Cl	25.63	25.26 »
	100.00.	

Dieselbe schmilzt bei 133° und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird ihre wässerige Lösung mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man mit Silbernitrat einen weissen, krystallinischen Niederschlag von chlormalonsaurem Silber, das sich in der Kälte in Salpetersäure löst, beim Erwärmen damit aber Chlorsilber abscheidet. Auch Bleiacetat giebt mit chlormalonsaurem Ammon einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Erhitzt man Monochlormalonsäure längere Zeit auf 180° so lange, bis keine Kohlensäure sich mehr entwickelt, so resultirt eine starksaure, bei 187° siedende Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt und bei 61° schmilzt, wodurch sie hinlänglich als Monochloressigsäure charakterisirt ist.

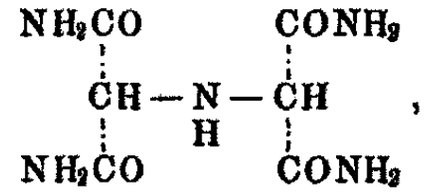
Während Chlormalonsäureester nach unseren früheren Versuchen durch Erhitzen mit basischen Hydraten in Salze der Tartronsäure übergeführt werden kann, erfolgt, wie die jetzige Mittheilung zeigt, dessen Verseifung durch alkoholisches Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise, dass ihm hierbei das Chloratom nicht entnommen wird.

Analoge Erscheinungen konnten wir bei den Versuchen über das Verhalten des Chlormalonsäureesters gegen alkoholisches Ammoniak beobachten. Dass hierbei in der Kälte das schön krystallinische Chlormalonylamid entsteht, haben wir bereits früher mitgetheilt[1]). Wir prüften daher jetzt die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chlormalonsäureester resp. auf Chlormalonylamid bei höherer Temperatur. Es wurde zu diesem Zwecke die betreffende Substanz mit einer hinlänglichen Quantität alkoholischer Ammoniaklösung von bestimmtem Gehalt im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden lang auf 130° bis 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die in Alkohol ungelöste Masse bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser ausgewaschen und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt. Nach dem Erkalten schieden sich prismatische Krystalle aus, die nicht schmelzen, sondern bei höherer Temperatur verkohlen. — Bei der Analyse ergaben sich Zahlen, die zu der Formel $C_6H_{11}N_5O_2$ passen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 209, 231.

	Theorie	Versuch
C_6	33.18	33.18 pCt.
H_{11}	5.07	5.29 »
N_5	32.26	31.82 »
O_4	29.49	— »
	100.00.	

Der vorliegende Körper dürfte am besten als

Imidodimalonylamid,  ,

aufzufassen sein und ist wohl in ähnlicher Weise entstanden, wie die Diglycolamidsäure beim Kochen von Monochloressigsäure mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit erhalten wird.

Als wir unsere Versuche nochmals wiederholten, gelang es uns auch einmal, bei nicht genauer ermittelten Bedingungen

Amidomalonylamid,  ,

zu erhalten.

	Theorie	Versuch
C_3	30.77	30.76 pCt.
H_7	5.98	6.20 »
N_3	35.90	35.22 »
O_2	27.35	— »
	100.00.	

Dasselbe bildet glasglänzende, prismatische Krystalle, die in heissem Wasser sich leicht lösen, bei 182° schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen.

Die Ausbeute, die bei diesen Versuchen von Amidomalonylamid und Imidodimalonylamid sich ergiebt, ist nicht befriedigend, da unter Bildung von kohlensaurem Ammon weitergehende Zersetzungserscheinungen eintreten, die bisher nicht weiter verfolgt wurden.

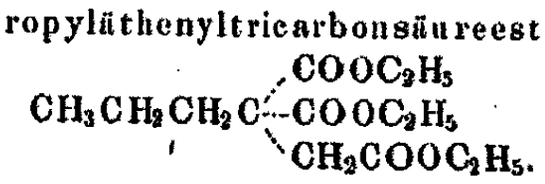
120. G. Waltz: Ueber Propyl- und Isopropylbernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der k. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

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

Zur Erweiterung unserer Kenntniss der mehrbasischen Säuren wurde der Malonsäureäthylester zu nachstehenden synthetischen Versuchen verwendet. — Nach der schon früher beschriebenen Methode wurde zuerst Aethenyltricarbonsäureester dargestellt und dieser mittelst Natriumäthylat und Propyljodür übergeführt in den

Propyläthenyltricarbonsäureester



Derselbe stellt ein farbloses Oel dar und siedet bei 280° unter theilweiser Zersetzung.

	Theorie	Versuch
C_{14}	58.33	57.51 pCt.
H_{24}	8.33	8.28 »
O_6	—	—

Durch Verseifung entsteht hieraus die Propyläthenyltricarbonsäure, welche in feinen, verfilzten Nadeln krystallisirt, in Wasser und Aether leicht löslich ist und bei 148° schmilzt.

	Theorie	Versuch
C_8	47.06	47.08 pCt.
H_{12}	5.88	6.08 »
O_6	47.06	—

Durch längeres Erhitzen geht sie unter Abspaltung von Kohlensäure in Propylbernsteinsäure $CH_3CH_2CH_2-CHCOOH$ CH_2COOH über, welche durch Verdunsten ihrer wässrigen Lösung in Form krystallinischer, warzenförmiger Aggregate leicht rein erhalten werden kann.

	Theorie	Versuch
C_7	52.50	51.92 pCt.
H_{12}	7.50	7.55 »
O_4	40.00	—

Sie schmilzt bei 91° und scheint demnach mit keiner der bisher bekannten Säuren von der Formel $C_7H_{12}O_4$ identificirt werden zu können. — Ihr neutrales Ammonsalz giebt mit Chlorbaryum und Chlorcalcium auch beim Erwärmen keinen Niederschlag, dagegen erzeugen Kupferacetat, Bleiacetat und Silbernitrat Fällungen.

In ähnlicher Weise wurde versucht, die den eben erwähnten Körpern entsprechend zusammengesetzten Isopropylverbindungen zu gewinnen. Da es aber nicht gelang, den Isopropyläthenyltricarbonsäureester rein zu erhalten, wurde das Einwirkungsprodukt von Isopropyljodür auf Natriumäthenyltricarbonsäureester sofort verseift. Durch Erhitzen und Abspaltung von Kohlensäure resultirte aus der so gewonnenen Masse ein Gemenge von Bernsteinsäure und Isopropylbernsteinsäure. Die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze dieser Säuren ermöglichte es, dieselben zu isoliren.

Die Isopropylbernsteinsäure $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH - COOH$ ist krystallinisch, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 114°.

	Theorie	Versuch
C_7	52.50	52.21 pCt.
H_{12}	7.50	7.65 »
O_4	40.00	—

Obgleich diese Säure bei derselben Temperatur schmilzt, wie die Pimelinsäure, so scheint sie doch nach bisher angestellten Löslichkeitsbestimmungen ihrer Salze nicht mit derselben identisch zu sein. Aehnlich verhält sie sich mit derselben insofern, als auch ihr leicht lösliches Ammon- und Baryumsalz mit Chlorcalcium beim Erwärmen das Calciumsalz krystallinisch ausscheidet.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Versuche wird demnächst in Liebigs Annalen erscheinen.

---

121. Arthur Calm: Ueber die Umwandlung des Alpha- und Betanaphtols in amidirte Naphtaline.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Wird β-Naphtol mit Chlorzinkammoniak auf 210° erhitzt, so entsteht[1]) viel Dinaphtylamin und nur wenig Mononaphtylamin.

$$C_{10}H_7 . OH + HNH_2 = H_2O + C_{10}H_7 . NH_2$$
$$C_{10}H_7 . OH + HNH . C_{10}H_7 = H_2O + (C_{10}H_7)_2NH$$

Ein Verfahren, um auch das primäre Amin in ausgiebiger Weise zu erhalten, erschien als sehr wünschenswerth. Ich habe daher auf Veranlassung der Herren Merz und Weith eine Reihe von Versuchen vorgenommen — zunächst um zu ermitteln, ob der Bildung

---

[1]) V. Merz und W. Weith. Diese Berichte XIII, 1298.

von secundärem Naphtylamin nicht vollständig oder doch grossentheils gesteuert werden könne, wenn man auf das β-Naphtol nicht Ammoniak sondern ein Säureamid (partiell substituirtes Ammoniak) oder aber eine Mischung einwirken lässt, welche in erster Linie ein solches Amid liefern muss. Die Versuche sind später auch auf das α-Naphtol ausgedehnt worden.

Unter den Säureamiden musste wohl zunächst an das Acetamid gedacht werden und schien es wahrscheinlich, dass es mit den isomeren 2 Naphtolen wie folgt reagiren würde:

$$C_{10}H_7OH + HNH \cdot C_2H_3O = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_2H_3O + H_2O$$

Die Annahme indessen, dass die isomeren Naphtole und das Acetamid, weil es weniger reaktionsfähig ist wie das Ammoniak und weil zudem eine Verdrängung der Acetylgruppe durch Naphtyl wenig wahrscheinlich schien, kein sekundäres Amin liefern würden, hat sich nicht vollständig bestätigt. Uebrigens benutzte ich in der Regel kein fertiges Acetamid sondern das leichter zugängliche Ammoniumacetat oder aber eine Mischung von Natriumacetat und Salmiak, da ja diese Körper beim Erhitzen schliesslich doch Acetamid liefern. Der Dissociation des Ammoniumacetates in freie Säure und Ammoniak, welche eine erhöhte Bildung von Dinaphtylamin nach sich ziehen würde, habe ich durch die Mitanwendung von Eisessig vorzubeugen gesucht. Zunächst die Beobachtungen über das Verhalten von

β-Naphtol und Acetamid (Ammoniumacetat).

Reines β-Naphtol (Schmelzpunkt 122°) wurde mit überschüssigem Ammoniumacetat (zweifache theoretische Menge) unter Verschluss 8 Stunden auf 270—280° erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt eine gelblichgraue, körnig krystallinische Substanz mit eingemengten weissen Partikelchen. Sie gab beim Behandeln mit Wasser viel Rückstand; aus der Lösung fiel durch überschüssige Soda nur wenig von einem krystallinischen Körper nieder, welcher mit der Hauptmasse vereinigt wurde.

Wahrscheinlich enthielt diese Masse ausser β-Acetnaphtalid auch etwas freies primäres Amin. Um nun erstere Verbindung zu lösen und eventuell zugleich von der zweiten zu trennen, habe ich das Reaktionsprodukt anhaltend mit vielem Wasser unter Rückfluss erhitzt, dann aber einen Theil des Wassers abdestillirt, ihn wiederholt ergänzt und wieder abdestillirt. Aus dem Destillate schieden sich, wenn auch nicht sehr reichlich, weisse glänzende Blättchen ab. Dasselbe wurde mit Natronlauge versetzt (um begleitendes β-Naphtol zu beseitigen), dann mit Aether ausgeschüttelt und dieser abgehoben. Er lieferte einen nur geringen Rückstand, welcher aus heissem Wasser in weissen perlmutterglänzenden Blättchen anschoss und alle Eigenschaften des β-Naphtylamins hatte. Schmelzpunkt 112°.

Die im Destillationskolben verbliebene Flüssigkeit wurde von ungelöster Substanz noch heiss filtrirt; aus dem Filtrat schossen beim Erkalten massenhaft benzoësäureähnliche Nadeln an. Ich habe dieselben, um allenfalls noch anhängendes β-Naphtol zu entfernen, mit etwas Natronlauge versetzt, dann abfiltrirt, gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die so erlangte Substanz schmolz bei 132° und besass alle Eigenschaften, welche C. Liebermann und L. Scheiding[1]) für ihr β-Acetnaphtalid anführen. Auch bestätigen die folgenden Analysen das Vorliegen dieses Körpers, $C_{12}H_{11}NO$.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	77.84	77.90	78.18
Wasserstoff	5.94	6.51	6.15

Die von heissem Wasser nicht aufgenommene Subtanz löste sich in kochendem Benzol; sie schoss daraus beim Erkalten in beinahe farblosen Blättchen an, welche alle Eigenschaften des von Merz und Weith[2]) beschriebenen β-Dinaphtylamins aufwiesen. Schmelzpunkt übereinstimmend 170.5°. — Beim Erhitzen von β-Naphtol mit Ammoniumacetat entsteht also in überwiegender Menge β-Acetnaphtalid, aber daneben auch sekundäre Base sowie etwas freies primäres Amin[3]).

Um der Bildung von secundärer Base mehr zu begegnen, habe ich bei späteren Versuchen zur Mischung von β-Naphtol und Ammoniumacetat auch noch Eisessig gesetzt. Wirklich entstand viel weniger Dinaphtylamin, auch verschwand die freie primäre Base, bis an geringe Spuren.

Uebrigens ist das β-Acetylnaphtylamin in Wasser zu wenig löslich, als dass die Bestimmung des primären Amins in dieser Form nicht eine sehr mühsame wäre, weshalb ich versucht habe, das Amin direkt als solches zu fassen. Dabei kam es vor allem auf die Zersetzlichkeit des Acetylkörpers durch Laugen und Säuren an.

Wird das β-Acetnaphtalid mit überschüssiger dreiprocentiger Natronlauge unter Rückfluss erhitzt, so geht es bald in ölige Tropfen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 183, 271.

[2]) Diese Berichte XIII, 1300.

[3]) Das Benzolphenol ging selbst beim anhaltenden und hohen Erhitzen mit Ammoniumacetat nicht sicher nachweisbar in Amidoverbindungen über. Auch die Anwendung von Anilin war ohne Erfolg. Dagegen wirkt das Anilin gegen 300° ohne weiteres auf Resorcin erheblich, auf Hydrochinon sehr stark ein — so zwar, dass einerseits das schon beschriebene Metaoxydiphenylamin (diese Berichte XIV, 2345), anderseits und zwar in grosser Menge die isomere elegant krystallisirende Paraverbindung entsteht. Letztere geräth zum Theil in weitere Reaktion. — An Stelle des Anilins kann rein Chlorhydrat gebraucht werden.

Näheres über die hier erwähnten und ähnliche andere Metamorphosen später. V. M.

über. Das Kochen wurde eine Stunde lang unterhalten und habe ich dann den Kolbeninhalt unter mehrfacher Erneuerung des verflüchtigten Wassers destillirt; zwar ging sehr viel β-Naphtylamin über, aber es hinterblieb doch eine nicht unbedeutende Menge von noch unverändertem Acetnaphtalid. — Auch bei Anwendung von 16.5 procentiger Natronlauge war nach einstündigem Kochen die Acetylverbindung nur partiell zersetzt. Auf 1.5 g derselben wurden 0.65 g unverändert zurückerhalten.

Während Lauge die Acetylverbindung nur langsam verändert, greift verdünnte siedende Salzsäure rasch ein. Das β-Acetylnaphtylamin löste sich in überschüssiger 6 procentiger Salzsäure beim Erhitzen unter Rückfluss bald auf. Das Kochen wurde übrigens eine Stunde lang unterhalten. Beim Erkalten krystallisirten massenhaft weisse Blättchen heraus. Durch Aether war der Mischung nichts zu entziehen; er hinterliess so gut wie keinen Rückstand. Die Krystallblättchen lösten sich leicht und vollständig in reinem Wasser auf; aus der Lösung wurde durch Lauge oder Ammoniak ohne weiteres reines β-Naphtylamin gefällt. Die Zersetzung des β-Acetnaphtylalids geht also hier leicht und glatt vor sich.

Auf diese Erfahrungen hin habe ich mich bei der Verarbeitung der Reaktionsmasse von β-Naphtol und Ammoniumacetat an den folgenden Weg gehalten.

Die Masse wurde zunächst, um alles unveränderte Naphtol zu entfernen, rückfliessend mit verdünnter Natronlauge gekocht. Offenbar wird hierbei auch ein Theil des β-Acetnaphtalids zersetzt. Was ungelöst blieb, habe ich abfiltrirt, gewaschen, dann mit 6 procentiger Salzsäure wiederholt und so lange gekocht, bis endlich eine Probe zeigte, dass nichts mehr sich löste. Das rückständige β-Dinaphtylamin wurde an der Luft getrocknet, eingeschmolzen und schliesslich gewogen. Aus der salzsauren Lösung fällte ich das β-Naphtylamin durch überschüssige Lauge, nahm es in Aether auf und schmolz die beim Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene blättrig krystallinische Base, behufs der nachherigen Wägung, ebenfalls ein.

Um nun über den Verlauf der Reaktion zwischen β-Naphtol und Ammoniumacetat, sowohl hinsichtlich der Zeit als der Temperaturverhältnisse, ein klares Bild zu bekommen, habe ich in systematischer Weise eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle so aneinander gereiht sind, dass in erster Linie die Temperatur, in zweiter Linie die Operationsdauer in Betracht kommt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.
Stunden	18	10	10	3	3	8	8	8	8	8	8	8	3	8	18	24
Temperatur.	180 —200	230 —240	230 —240	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270°
β-Naphtol	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10 g
Natriumacetat, wasserfrei .	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	24	24	6	3	3	12 g
Salmiak	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	16	16	4	2	2	8 g
Eisessig			10		10		10	20	30	40	10	20 g				
β-Naphtylamin	34.4	51.4	44.8	52.2	38.2	62	68	64	66	64	74	74	37	24	12.8	51.8 pCt.
β-Dinaphtylamin	4.4	16.8	8	13.8	6.8	32	20	14	16	8	14.6	14	52	43	68.3	34.8 pCt.

Die Ausbeutebeträge an primärem und sekundärem Amin sind überall in Procenten vom Gewicht des angewandten Naphtols mitgetheilt.

Es werde hier erwähnt, dass ich in den meisten Fällen ungefähr doppelt so viel Ammoniumacetat (Mischung von Natriumacetat und Salmiak) genommen habe wie die Theorie für die Umbildung des β-Naphtols in Naphtylamin beansprucht.

Uebersieht man die Tabelle, so ergiebt sich, dass die Ausbeute an primärem Amin ganz besonders durch einen grossen Ueberschuss an Ammoniumacetat gefördert wird; Eisessig ist von geringerem Einfluss. Dagegen drängt der Eisessig das sekundäre Amin zurück; umgekehrt entsteht es bei Anwendung von nur wenig Ammoniumacetat, sowie bei langem und starkem Erhitzen in grösserer Menge.

Ueberdies wird die Ausbeute an Dinaphtylamin durch Wasser und anderseits auch durch wasserentziehende Substanzen (Chlorzink) erhöht, wie folgende Beispiele zeigen.

10 g β-Naphtol, 20 g krystallisirtes Natriumacetat ($C_2H_3NaO_2 + 3H_2O$) und 8 g Salmiak lieferten nach 8stündigem Erhitzen auf 270° 35 pCt. β-Naphtylamin aber über 50 pCt. β-Dinaphtylamin.

Anderseits gaben 10 g β-Naphtol, 26 g wasserfreies Zinkacetat und 8 g Salmiak unter den gleichen Verhältnissen wie oben nur 17 pCt. primäres, dagegen nahezu 60 pCt. sekundäres Amin.

Einige Versuche unter Anwendung von fertigem Acetamid — und zwar theils mit, theils ohne Eisessig — lieferten gleich gute oder eher noch bessere Resultate wie die Versuche mit dem Ammoniumacetat. — Das Probirrohr enthielt eine mehr oder weniger zähe rothbraune Flüssigkeit, aus welcher nur ganz allmählich körnig krystallinische Substanz sich abschied. Beim Erhitzen von gleichen Theilen β-Naphtol, Acetamid und Eisessig während 8 Stunden auf 270° bekam ich 60—70 pCt. vom Gewicht des Naphtols an primärem Amin. Daneben war auch zu 10—12 pCt. sekundäre Base entstanden.

Auffallender Weise erhält man wenigstens etwas Dinaphtylamin unter allen Umständen — selbst dann, wenn sehr viel Essigsäure zugegen ist und wurde dadurch nahe gelegt, dass überschüssiges Naphtol auf fertig gebildetes Acetnaphtalid zersetzend einwirken dürfte, nämlich im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_7NHC_2H_3O + C_{10}H_7OH = C_2H_3O.OH + (C_{10}H_7)_2NH.$$

Der Versuch hat in der That gezeigt, dass die Acetylverbindung durch überschüssiges Naphtol bei 270—280° zersetzt wird — obschon nicht in grossem Betrage. Wie erwartet, entsteht freie Essigsäure und das sekundäre Naphtylamin (Schmelzpunkt 170.5°).

α-Naphtol und Acetamid (Ammoniumacetat).

Das α-Naphol ging beim längern Erhitzen mit überschüssigem Ammoniumacetat auf 270—280° in ein dunkles Oel über, welches ganz allmählich Krystallnadeln absetzte.

Ich habe diese Reactionsmasse genau so untersucht, wie c. p. diejenige des β-Naphtols. Dabei ergab sich, dass in überwiegender Menge α-Acetnaphtalid, untergeordnet sekundäres, nur spurweise freies primäres Amin entstanden war.

Die Eigenschaften des Acetylkörpers (Schmelzpunkt 160°) stimmten zu den bekannten Angaben und wurde seine Gegenwart weiter durch eine Analyse sichergestellt.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.84	77.70
Wasserstoff	5.94	6.25

Das α-Acetnaphtalid wird durch kochende verdünnte Salzsäure und durch kochende Lauge leicht und vollständig gespalten, so dass die quantitative Bestimmung des primären Amins keine Schwierigkeiten macht. Uebrigens hatte dieses Amin in jeder Beziehung die Eigenschaften des Reduktionsproductes aus dem Nitronaphtalin.

Das α-Dinaphtylamin erhielt ich zunächt nur in Form eines braunen und schwer zu reinigenden Harzes. Wiederholte Destillation im luftverdünnten Raum, später öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei zuerst blos warzige Bildungen anschossen, führten schliesslich zu einer in quadratischen Täfelchen krystallisirten Substanz, welche bei 111° schmolz und überhaupt die von Landshoff [1]) für sein Dinaphtylamin angegebenen Eigenschaften besass. Auch habe ich in derselben Weise wie Landshoff das Nitrosoderivat des sekundären Amins dargestellt und genau den gleichen Körper bekommen. Schmelzpunkt gegen 260°.

Immerhin muss ich noch erwähnen, dass mir die völlige Reinigung des α-Dinaphtylamins in einigen Fällen, trotz aller Sorgfalt, nicht hat gelingen wollen. Aus Weingeist krystallisirten constant nur warzige Bildungen resp. waren Krystalltafeln nicht zu erhalten.

Die Ergebnisse einiger Versuche mit α-Naphtol und Ammoniumacetat sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen:

[1]) Diese Berichte XI, 638.

	I.	II.	III.	IV.
Stunden	8	8	8	8
Temperatur	270	270	270	270°
α-Naphtol	10	10	10	10 g
Natriumacetat, wasserfrei	12	12	24	3 g
Salmiak	8	8	8	8 g
Eisessig		10	10	
α-Naphtylamin	52.8	44	62	25 pCt.
α-Dinaphtylamin	16.4	13	16.6	31 pCt.

Die Ausbeute an primärem Amin aus dem α-Naphtol ist hiernach nicht ganz so bedeutend wie diejenige aus dem β-Isomeren.

Uebrigens entsteht auch das α-Amin am reichlichsten, wenn für sehr viel überschüssiges Ammoniumacetat gesorgt wird.

Das fertige Acetamid wirkte auf α-Naphtol relativ energisch ein. Als ich gleiche Gewichtstheile der beiden Substanzen gemengt mit ebensoviel Eisessig 8 Stunden auf 270° erhitzt hatte, waren 56 pCt. Naphtylamin und 8.8 pCt. Dinaphtylamin (bezogen auf das Gewicht des Naphtols) entstanden.

Zum Schluss erwähne ich noch der Einwirkung des Ammoniumformiates (Natriumformiat und Salmiak) auf die beiden Naphtole.

Ich hoffte nämlich, dass in erster Linie Formnaphtalid, weiter Naphtylisocyanür, endlich das normale Cyanür sich bilden möchte.

$$C_{10}H_7OH + CHONH_2 = H_2O + C_{10}H_7N{<}^{H}_{CHO}$$

$$C_{10}H_7N{<}^{H}_{CHO} = H_2O + C_{10}H_7N{=}{=}C,$$

$$C_{10}H_7N{=}{=}C = C_{10}H_7 . C{\equiv}N.$$

Doch verläuft die Reaktion (überschüssiges Ammoniumformiat, mehrstündiges Erhitzen auf 250°) in anderer Weise — nämlich so, dass die zweifellos präformirten Formverbindungen glatt auf in Naphtylamin und Kohlenoxyd zerfallen, weshalb die Versuchsröhren unter gewaltigem Drucke sich öffneten.

Die Ausbeute an α- resp. β-Naphtylamin ist eine recht erhebliche — aber sekundäre Amine, wenngleich nicht in beträchtlicher Menge, waren auch hier entstanden.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

122. Ed. Hjelt: Ueber das Caprolacton.

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

In einem Aufsatz »Ueber das Lacton der normalen Capronsäure« [1]) haben Fittig und ich über ein aus dem Monobromid der Hydrosorbinsäure dargestelltes Lacton berichtet. Diesen Aufsatz will ich jetzt durch einige kleine Mittheilungen ergänzen.

Die Dampfdichte des Lactons wurde nach der Methode von V. Meyer bestimmt.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2$	Gefunden
D	3.94	4.10

Das Lacton löst sich in 5—6 Volumen Wasser. Wenn diese Lösung längere Zeit steht, nimmt sie saure Reaktion an. Es wurde ein quantitativer Versuch gemacht, um zu bestimmen, in welchem Maasse das Lacton unter diesen Verhältnissen in Oxysäure übergeht. Es wurde nach 30 Tagen 1.95 pCt. Säure vom Gewicht des Lactons gefunden. Ein unter ganz denselben Verhältnissen mit Isocaprolacton ausgeführter vergleichender Versuch zeigte 1.85 pCt. gebildeter Säure.

Das normale Caprolacton nimmt, ebenso wie das Isocaprolacton, Natrium unter Wasserstoffentwickelung auf. Die gebildete Natriumverbindung habe ich nicht isolirt.

Beim Erhitzen des Lactons mit alkoholischem Ammoniak bis 150° wird es nicht verändert. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor bis 200° wird es nicht reducirt. Diese Reaktionen zeigen die Beständigkeit des Lactons.

Aus Brenzterebinsäure entsteht, wie Geisler [2]) gefunden hat, schon bei blossem Erhitzen durch innere Umlagerung Lacton. Es wurde versucht, ob die Hydrosorbinsäure sich analog verhält. Die Säure wurde 30 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Bei nachheriger Destillation ging ein grosser Theil zwischen 207—214° über, wonach die Quecksilbersäule rasch zu steigen anfing, ohne stationär zu werden. Die verschiedenen Fraktionen wurden sorgfältig auf Lacton geprüft. Sie wurden mit Wasser versetzt, mit Natriumcarbonat neutralisirt, wenn nöthig, filtrirt, und die Lösungen mit letztgenanntem Salz gesättigt. Sie blieben ganz klar und enthielten also kein Lacton.

Durch Kochen mit Alkalihydraten wird das Lacton leicht in Salze der entsprechenden Oxycapronsäure übergeführt. Wenn das oxycapronsaure Baryum mit Schwefelsäure versetzt und die Lösung erwärmt wird, entsteht neutrales Lacton. Wird die Lösung vor dem Erwärmen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 208, 67.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 208, 42.

mit Aether extrahirt, so entzieht dieser ein Gemenge von freier Oxysäure und Lacton.

Die Lactonbildung aus der Monobromcapronsäure ist keine quantitative. Es entstehen neben Lacton nicht unbedeutende Mengen von einer ungesättigten Säure. Landsberg[1]) hat das Calciumsalz dieser Säure dargestellt und gefunden, dass es dieselbe Zusammensetzung wie das hydrosorbinsaure Calcium hat, aber in Löslichkeit Verschiedenheit von diesem zeigt. Ich stellte auch das Calciumsalz dieser regenerirten Säure dar. Das Salz scheidet sich beim Abdunsten der Lösung in Form von blättrigen Krystallen ab.

Berechnet für $(C_6H_9O_2)_2Ca + H_2O$		Gefunden
Ca	14.12	14.13 pCt.
H_2O	6.34	6.59 »

Ein Versuch bestätigte die Beobachtung von Landsberg, dass das Salz leichter löslich in warmem als in kaltem Wasser ist, während das entsprechende hydrosorbinsaure Salz sich umgekehrt verhält. Das Salz wurde mit Salzsäure versetzt. Die abgeschiedene ölige Säure wurde getrocknet und destillirt, wobei sie zwischen 208—210° überging (Quecksilbersäule ganz in Dampf). Bei —12° erstarrte die Säure vollständig zu einer weissen Krystallmasse, welche bei —10° zu schmelzen anfing. Ein vergleichender Versuch mit Hydrosorbinsäure zeigte, dass diese noch bei —13° blättrig blieb. Nach Fittig und Borringer[2]) erstarrt die Hydrosorbinsäure noch nicht bei —18°. Die regenerirte Säure ist also nicht identisch mit der Hydrosorbinsäure. Sie gab aber mit Bromwasserstoff dieselbe Bromcapronsäure wie die Hydrosorbinsäure. Diese gab nämlich mit Wasser Caprolakton. Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass die Isomerie auf eine Veränderung der Stelle der doppelten Bindung beruht, indem Bromwasserstoff anders abgespalten wird, als er sich angelagert hat.

Bei Behandlung der Monobromcapronsäure mit Wasser gehen also folgende zwei Prozesse vor sich:

1) $C_6H_{10}BrCOOH = C_5H_{10}\begin{matrix}O\\|\\CO\end{matrix} + HBr$

Caprolacton

2) $C_5H_{10}BrCOOH = C_5H_9COOH + HBr$

Isohydrosorbinsäure

Helsingfors, März 1882.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 200, 51.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 161, 309.

123. Ed. Hjelt: Einwirkung von Wasser auf Isodibromcapronsäure.

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

Engelhorn[1]) hat das Verhalten der flüssigen Dibromcapronsäure beim Erhitzen in wässriger und alkalischer Lösung untersucht. Es war anzunehmen, dass auch hierbei Lacton entsteht, obgleich es Engelhorn entgangen war.

Die Dibromcapronsäure wurde mit 10 mal ihren Gewichts Wasser eine Stunde gekocht. Nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat entzog Aether aus der Flüssigkeit ein neutrales Oel, in welchem nur

16.87 und 17.22 pCt. Br

gefunden wurde. Das erst zu erwartende Bromlacton fordert 41.45 Procent Br. Es war also ein Gemisch von bromhaltigem und bromfreiem Lacton. Durch längeres und wiederholtes Kochen mit Wasser wurde der Bromgehalt bedeutend vermindert (bis 1.4 pCt.), aber ganz bromfrei erhielt ich das Lacton erst, wenn Wasser, welches mit etwas Natriumcarbonat versetzt war, angewendet wurde. Die Ausbeute war ziemlich gering.

Das neutrale bromfreie Oel zeigte sich als unhomogen. Es besteht aus zwei Körpern, von denen der eine bei 220° siedet; der andere geht bei etwas höherer Temperatur, aber unter Zersetzung über. Mit den geringen Quantitäten, welche ich, in Folge schlechter Ausbeute, unter den Händen hatte, war eine Trennung der beiden Lactone nicht ausführbar.

Eine Verbrennung des nicht destillirten Oeles deutet auf ein Gemenge von Oxylacton und ungesättigtem Lacton. Dass ein solches vorliegt, dafür spricht auch die Zusammensetzung der entsprechenden Oxysalze. Das Baryumsalz, auf gewöhnliche Weise dargestellt, bildet eine amorphe, gummiähnliche Masse.

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_4)_2Ba$	$(C_6H_9O_3)_2Ba$	Gefunden		
Ba	31.64	34.68	33.67	33.48	33.44 pCt.

Die analysirten Salze sind von verschiedenen Darstellungen. Das Silbersalz wurde als ein flockiger, sich dunkel färbender Niederschlag erhalten.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_4Ag$	$C_6H_9O_3Ag$	Gefunden
Ag	41.57	45.51	44.48 pCt.

Das Lactongemenge ist schwer löslich in Wasser, und erstarrt nicht bei — 13°. Bei Oxydation mit Salpetersäure entstand Bernsteinsäure.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 200, 55.

Wird das obenerwähnte Baryumsalz mit Schwefelsäure versetzt und erwärmt, so entsteht Lacton. Zugleich ist aber auch, und namentlich vor dem Erwärmen, freie Oxysäure vorhanden. Wenn die Lösung mit Aether extrahirt und der Aether schnell verdunstet wurde, setzen sich schneeähnliche, sauer reagirende Krystalle ab, welche jedoch bald wieder schmolzen.

Neben dem Lacton bilden sich aus der Dibromcapronsäure verschiedene Säuren. Das Calciumsalz der mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure wurde dargestellt.

	Berechnet für $(C_6H_7O_2)_2Ca + H_2O$	Gefunden	
Ca	13.99	13.80	13.87 pCt.
H_2O	6.43	7.02	6.93 »

Das Salz hat also die Zusammensetzung des sorbinsauren Calciums. Dass die Säure, wie Engelhorn angiebt, identisch mit der Sorbinsäure ist, kann ich nicht bestimmt behaupten, denn ich habe aus dem Calciumsalz eine ölige Säure erhalten.

In dem Destillationsrückstand sind noch zwei Säuren vorhanden. Die eine giebt ein krystallisirtes Kaliumsalz (Oxyhydrosorbinsäure Engelhorn's), das entsprechende Salz der andern ist amorph. Dieses enthielt weniger Kalium und ist wahrscheinlich das Salz einer Dioxycapronsäure. Auch bei gewöhnlicher Temperatur bei Einwirkung von Kaliumcarbonat giebt die Dibromcapronsäure Lacton. Die Lactonbildung findet jedoch hier, wie ein vergleichender Versuch gezeigt hat, langsamer statt, als bei der Monobromcapronsäure. — Ein durch Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Dibromcapronsäure in der Kälte erhaltenes Lacton enthielt 15.45 pCt. Br.

Auch die aus Sorbinsäure dargestellte feste Dibromcapronsäure giebt, mit Wasser behandelt, Lacton. Das aus diesem dargestellte Baryumsalz gab bei der Analyse

33.03 und 32.91 pCt. Ba.

Dass dieses Lacton oder Lactongemenge nicht identisch ist mit dem aus der Isodibromcapronsäure erhaltene, geht daraus hervor, dass bei dessen Oxydation ein Gemenge von Bernsteinsäure und Oxalsäure entsteht. Aus der festen Dibromcapronsäure wurde bei Behandlung mit Wasser Sorbinsäure regenerirt. Sie wurde wohlkrystallisirt erhalten.

Das Verhalten der Tetrabromcapronsäure zu Wasser wurde nicht untersucht. Engelhorn hat unter den hierbei gebildeten Produkten ein »indifferentes bromhaltiges Oel« beobachtet, woraus ersichtlich ist, dass auch hier Lacton entsteht.

Aus den Untersuchungen auf diesem Gebiet geht also hervor, dass alle aus Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure dargestellten Bromcapronsäuren beim Erhitzen in Wasser- oder alkalischer Lösung Lactone geben. Es liegt wohl ausser Zweifel, dass die Lactonbildung bei jeder von diesen von einer gewissen bestimmten Stellung eines Bromatomes im Verhältniss zur Carboxylgruppe, wahrscheinlich γ-Stellung, bedingt ist.

Helsingfors, März 1882.

124. Ed. Hjelt: Oxypropylmalonsäure und dessen Lacton.

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

Die Allylmalonsäure löst sich ziemlich leicht in rauchender Bromwasserstoffsäure. Aus der Lösung scheidet sich nichts ab, auch nicht bei Zusatz von Wasser. Die Lösung wurde zum freiwilligen Verdunsten in den Exsiccator über Natriumhydrat gestellt. Nachdem der dickflüssige Rückstand nicht mehr merkbar an Gewicht verlor, wurde eine Brombestimmung gemacht aber nur 7.84 pCt. Brom gefunden, während sich aus der Formel $C_6H_7BrO_4$ 34.33 pCt. berechnen.

Keine unveränderte Allylmalonsäure war vorhanden. Aus dem zuerst gebildeten Bromid ist also schon bei freiwilligem Verdunsten der grösste Theil des Broms ausgetreten. Der Rest trat sehr leicht beim Kochen mit Wasser aus. Als die Bromwasserstofflösung auf einem flachen Uhrglase verdunstete, setzten sich am Rande der Flüssigkeit Krystalle ab, aber wenn sie aus der Exsiccator herausgenommen wurden, schmolzen sie augenblicklich. Sie konnten deswegen nicht näher untersucht werden. Wahrscheinlich lag das unbeständige Bromid vor, welches in Berührung mit feuchter Luft Bromwasserstoff abgab.

Die zum Theil verdunstete Bromwasserstofflösung wurde mit Wasser gekocht. Bei Extraktion mit Aether wurde ein bromfreies, saures Oel erhalten. Diese Säure konnte, obgleich sie sorgfältig gereinigt wurde, unter keinen Bedingungen zum Erstarren gebracht werden. Sie bildete einen glycerinähnlichen Syrup.

	Berechnet für	Gefunden
C_6	50.00	50.1 pCt.
H_8	5.55	6.18 »
O_4	44.45	
	100.000	

Die Säure hat also dieselbe Zusammensetzung wie die Allylmalonsäure. Dass sie die erwartete Lactonsäure ist, geht aus den Salz-

untersuchungen hervor. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Aether.

Baryumsalz $C_6H_8O_5Ba$, aus der Säure durch Kochen mit Barytwasser dargestellt, schied sich in der Wärme in Form von feinen, verfilzten, wasserfreien Krystallnadeln ab.

Berechnet für		Gefunden			
C_6	24.24	—	—	24.06	pCt.
H_8	2.69	—	—	—	»
Ba	46.13	—	—	2.85	»
O_5	25.94	46.13	45.88	46.03	»
	100.00				

Das einmal ausgefällte Salz löst sich schwer, sowohl in kaltem als warmem Wasser. Eine in der Kälte gesättigte Salzlösung wurde in den Exsiccator gestellt. Sie trocknete ein und hinterliess ein amorphes wasserfreies Salz. Das Salz ist unlöslich in Alkohol.

Aus einer Lösung des Baryumsalzes wurde das entsprechende Silbersalz als ein feinflockiger Niederschlag erhalten.

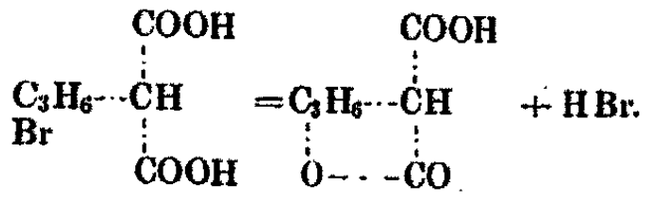
Berechnet für $C_6H_8O_5Ag_2$		Gefunden
Ag	57.44	57.15 pCt.

Durch Kochen der freien Säure mit Calciumkarbonat wurde das Calciumsalz als feine Blättchen, die in kaltem Wasser leichter als in warmem löslich waren, erhalten; (Calcium gef. 19.8, ber. 20.0 pCt).

Baryumsalz $(C_6H_7O_4)_2Ba$. Wird die Säure mit Baryumcarbonat in der Kälte neutralisirt, und die neutral reagirende Lösung abgedampft, so scheidet sich, wenn die Lösung concentrirt wird, ein Salz als blättrige Krystalle ab. Das Salz ist verschieden von dem oben beschriebenen Baryumsalze. Es löst sich leichter in Wasser und Alkohol als dieses. Es ist wasserfrei. Es wurde behufs der Analyse bei 110° getrocknet:

Berechnet $(C_6H_7O_4)_2Ba$		Gefunden		
		1.	2.	
Ba	32.38	32.76	32.47	pCt.

Die aus der Bromwasserstofflösung erhaltene Säure ist also eine einbasische Lactonsäure, das Lacton einer Oxypropylmalonsäure. Das unbeständige Monobromid der Allylmalonsäure geht direkt in Lactonsäure über.



Das Baryumsalz der einbasischen Lactonsäure, obgleich nicht ganz frei von oxysäurem Salz, wurde auch erhalten, wenn das oxypropyl-

malonsaure Baryum mit Schwefelsäure versetzt und die Lösung gekocht und dann nach dem Erkalten mit Natriumkarbonat neutralisirt wurde.

Berechnet	Gefunden
Ba 32.38	33.54 pCt.

Es spaltet sich also aus der Oxysäure Wasser ab unter Bildung der einbasischen Lactonsäure. Dass diese Wasserabspaltung erst allmählich und nicht unmittelbar stattfindet, beweisen folgende Versuche. Die aus dem Baryumsalze freigemachte Oxysäure wurde unmittelbar mit Baryumkarbonat neutralisirt.. Die filtrirte, neutral reagirende Lösung wurde abgedampft und das Salz bei 110° getrocknet.

Gefunden
Ba 44.35 43.43 pCt.

Eine Lösung der freien Oxysäure wurde etwa zwei Minuten gekocht und dann in der Kälte neutralisirt. In dem Salze wurde nach constantem Gewicht bei 110°.

Gefunden
Ba 38.87 pCt.

Verhalten der Lactonsäure bei Erhitzen.

Erhitzt man die Säure gegen 200°, so spaltet sich Kohlensäure ab, und unter 210° destillirt eine farblose Flüssigkeit über. Das Destillat reagirt schwach sauer. Aus dessen wässriger Lösung scheidet Kaliumcarbonat ein neutrales Oel ab. Dieses, welches Lactongeruch besitzt, siedet bei 207° (corr.) Es lösst sich leicht in Wasser und erstarrt nicht bei —18°. Bei Behandlung mit Barytwasser wurde ein amorphes Baryumsalz erhalten.

Berechnet für $(C_5H_9O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 36.92	36.05 pCt.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass das Oel Valerolacton war; dessen Siedepunkt liegt nach Messerschmidt und Wolff[1]) bei 206 bis 207°. Die Constitution des Valerolactons ist durch ihre von Wolff ausgeführte Synthese bewiesen. Ihre Bildung aus der beschriebenen Lactonsäure zeigt, dass der Lactonsauerstoff auch in dieser die γ-Stellung einnimmt.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, März 1882.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 208, 92, resp. 104.

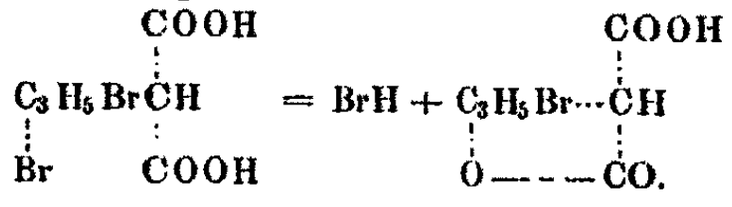
125. Ed. Hjelt: Einwirkung von Brom auf Allylmalonsäure.

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

In einer früheren kurzen Mittheilung[1]) habe ich eine aus dem Dibromid der Allylmalonsäure erhaltene Dioxyadipinsäure beschrieben. Bei Einwirkung von Brom auf Allylmalonsäure, mit Schwefelkohlenstoff versetzt oder in Eisessig gelöst, werden nicht unbedeutende Mengen Bromwasserstoff entwickelt. Das Dibromid, aus Aether umkrystallisirt, bildet kleine Krystallnadeln, welche bei 119—121° schmelzen. In Aether sind sie sehr leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich. Neben dem Dibromid entsteht ein bromärmeres Oel. Es war nicht möglich, die Krystalle vollständig vom Oel zu befreien.

	Berechnet für $C_6H_8Br_2O_4$	Gefunden	
Br	52.63	51.75	51.6 pCt.

Die Bildung des bromärmeren Oeles hängt ohne Zweifel mit der Entwickelung von Bromwasserstoff zusammen. Seine Natur geht aus seinem Verhalten zu Baryumhydrat hervor. Ein Gemisch von dem Dibromid und dem Oele giebt nämlich mit Barytwasser gekocht nur dioxypropylmalonsaures Baryum. Die Bromwasserstoffabspaltung geht demnach laut folgender Formel vor sich:



Ein Versuch zeigte, dass das eine Bromatom in dem Dibromid beim Erwärmen mit Wasser ausserordentlich leicht heraustritt, wobei das bromärmere Oel entsteht. Der Process ist also analog der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Monobromid der Allylmalonsäure.

Das Baryumsalz der Dioxypropylmalonsäure habe ich möglichst rein dargestellt und verbrannt.

	Berechnet	Gefunden
C_6	23.01	22.76 pCt.
H_8	2.55	2.61 »
Ba	43.77	43.11 »
O_6	30.67	—
	100.00.	

Beim Erhitzen der freien Säure in wässriger Lösung verliert sie, wie in der früheren Mittheilung erwähnt ist, ein Molekül Wasser und geht, wenn auch nicht vollständig, in die einbasische Lactonsäure über.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 144.

Beim Kochen mit Wasser oder bei Einwirkung von Silberoxyd resultirt aus dem Dibromid ebenfalls die Dioxypropylmalonsäure resp. ihr Lacton.

Das Mono- und Dibromid der Allylmalonsäure und die aus ihnen dargestellten Oxysäuren verhalten sich also analog, was Lactonbildung anbetrifft. Die Bromwasserstoff- resp. Wasserabspaltung findet jedoch bei der Monobrom- und Monoxysäure leichter, als bei dem Dibromid und der Dioxysäure, statt.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, März 1882.

---

126. Ed. Hjelt: Ueber Dilactone.

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

Bei Einwirkung von Brom (2 Moleküle) auf Diallylmalonsäure erhält man, wie ich früher mitgetheilt habe[1]), statt des zu erwartenden Tetrabromids ein Dibromid. Als Lösungsmittel für die Säure wurde Eisessig, Wasser, Schwefelkohlenstoff und Chloroform angewandt. Es entsteht immer das nämliche Bromid. Es bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, seidenglänzende Blättchen, welche bei 130° zu schmelzen anfangen. In Wasser ist das Bromid unlöslich, in Aether schwer löslich. In warmem Alkohol löst es sich leicht.

	Berechnet	Gefunden				
C_9	31.58	31.82	—	—	—	pCt.
H_{10}	2.92	2.99	—	—	—	»
Br_2	46.78	—	46.85	46.95	46.64	»
O_4	18.72	—	—	—	—	»
	100.40.					

Dieses Bromid bildet sich auch bei Einwirkung von Brom auf Diallylmalonsäureester in Aetherlösung. Die neutralen Krystalle schmolzen bei 130°.

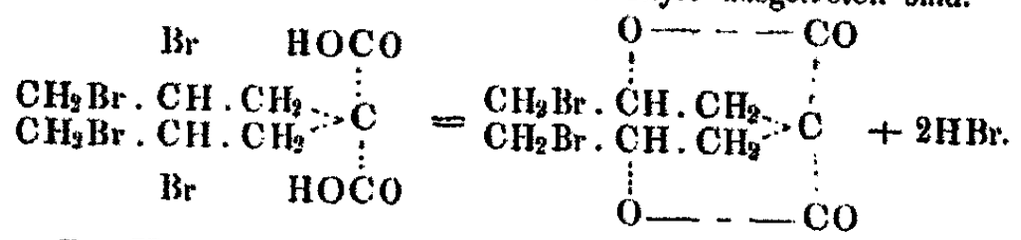
	Berechnet	Gefunden
Br	46.78	46.72 pCt.

Bei Einwirkung von Brom auf Diallylmalonsäure entsteht reichlich Bromwasserstoff. Die Menge des Broms, welche nach der Reaktion in Form von Bromwasserstoff vorhanden war, wurde bestimmt. Es wurde, wenn zu einem Molekül Diallylmalonsäure (0.815 g), in Eisessig gelöst, 2 Moleküle Brom (1.472 g) zugesetzt wurde, genau 50 pCt. von der angewendeten Menge Brom als Bromwasserstoff gefunden.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 627.

Da das Bromid ein vollkommen neutraler Körper ist, kann seine Bildung nur derart aufgefasst werden, dass in erster Hand ein Tetrabromid entstanden ist, aus welchem dann zwei Moleküle Brom mit den zwei Wasserstoffatomen der Carboxyle ausgetreten sind.



Der Körper wäre also das erste Beispiel eines Dilactons[1]).

Das Tetrabromid der Diallylmalonsäure kann nicht isolirt werden. Ich habe, um Wasser vollständig zu vermeiden, Diallylmalonsäure in ganz trockenem Chloroform gelöst, und das Brom eingeführt. Es trat dennoch unmittelbar Bromwasserstoffentwickelung ein und bei freiwilligem Verdunsten wurde das neutrale Dibromid erhalten.

Bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Diallylmalonsäure war, wenn der Process analog verläuft, ein bromfreies Dilacton zu erwarten. Es wurde auch in der That ein solches erhalten. Aus einer gesättigten Lösung der Diallylmalonsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure scheidet sich nichts ab, wohl aber bei Zusatz von Wasser. Der entstandene, krystallinische Niederschlag ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bromfrei. Die Krystalle schmolzen bei 105—106°.

Die Verbindung löst sich kaum in kaltem, leicht in kochendem Wasser und fällt beim Abkühlen wieder aus. In kaltem Alkohol und Aether ist die Verbindung schwer löslich, leicht löslich in warmem Alkohol. Alle Lösungen reagiren neutral. In warmem Natriumhydrat löst sie sich auf und scheidet sich wieder nach Zusatz einer Säure ab.

	Berechnet	Gefunden
C_9	58.69	58.31 pCt.
H_{12}	6.53	6.94 »
O_4	34.78	—

Die Verbindung hat also dieselbe Zusammensetzung wie die Diallylmalonsäure und ist aus dem Dibromid dieser Säure, analog wie das Dibromdilacton aus dem Tetrabromid, entstanden. Das erst gebildete Dibromid kann nicht isolirt werden. Lässt man die Bromwasserstofflösung der Diallylmalonsäure freiwillig über Kalihydrat im Exsiccator verdunsten, so erhält man Krystalle, welche nur Spuren von Brom enthalten und welche, aus absolutem Alkohol oder getrocknetem

[1]) In der aromatischen Reihe kennt man ein Dilactid (Gabriel und Michael. Diese Berichte X, 2209).

Chloroform umkrystallisirt, sich identisch mit dem bromfreien Dilacton erwiesen. Die Krystalle waren gut ausgebildet und wurden krystallographisch untersucht.

Das bromfreie Dilacton entsteht auch bei Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Diallylmalonsäureester.

Das Lacton ist unverändert destillirbar. Es destillirt bei einer Temperatur über 360°. Zersetzung findet hier nur in untergeordnetem Maasse statt. Dieses Verhalten war unerwartet, in Anbetracht des Umstandes, dass die Verbindung zwei Carboxyle enthält, welche an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.

Durch Behandlung der Dilactone mit Baryumhydrat hoffte ich die Baryumsalze der entsprechenden Oxysäuren zu bekommen. Es zeigte sich aber, dass diese Salze sehr unbeständig sind. Schon beim Erwärmen in wässriger Lösung zerfallen sie in Baryumcarbonat und einfache Lactone.

$$C_9H_{14}O_8Ba = BaCO_3 + C_8H_{14}O_5,$$
$$C_9H_{14}O_6Ba = BaCO_3 + C_8H_{14}O_3.$$

Die neben Baryumcarbonat gebildeten neutralen Körper sind Oxylactone. Ich werde über diese Versuche später berichten.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, März 1882.

---

127. Ed. Hjelt: Einwirkung von Bromwasserstoff und Brom auf Diallylessigsäure.

(Eingegangen am 11. März; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einwirkung von Bromwasserstoff. Wenn die Lösung der Diallysessigsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure mit Wasser versetzt wurde, fiel ein Oel aus, welches, mit Aether aufgenommen, schwach saure Reaktion besass. Nach Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Sodalösung war das durch erneute Extraktion mit Aether erhaltene Oel ganz neutral.

	Ber. für $C_8H_{13}BrO_2$	Gefunden	
Br	36.19	35.12	35.25 pCt.

Es wurde in gut getrocknete Diallylessigsäure unter Abkühlung ganz trocknes Bromwasserstoffgas eingeleitet. Als die Säure gesättigt war, wurde stark abgekühlt, es trat aber keine Krystallisation ein. Die Masse wurde in den Exsiccator über Kalihydrat gestellt. Wenn sie nicht mehr Bromwasserstoff abgab, wurde sie analysirt. Das Oel war jetzt neutral.

Berechnet für		Gefunden		
C_8	43.43	—	42.22	42.11 pCt.
H_{13}	5 90	—	5.91	6.13 »
Br	36.19	35.78	—	— »
O_2	14.48			
	100.00			

Dass die bei den Analysen gefundenen Zahlen nicht ganz scharf mit den verlangten stimmen, ist bei einem Körper, der weder durch Destillation noch durch Krystallisation gereinigt werden kann, leicht verständlich.

Das Dibromid der Diallylessigsäure ist also nicht beständig, sondern giebt freiwillig Bromwasserstoff ab, unter Bildung von Laeton.

Das Bromdipropylacetolacton ist ein dickflüssiges Oel, das bei — 13° nicht erstarrt. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in warmem löst es sich ein wenig, aber fällt wieder beim Abkühlen aus. Von kalter Natronlauge wird es gar nicht, von warmer langsam angegriffen.

In ihrem Verhalten zu Bromwasserstoffsäure zeigt also die Diallylessigsäure mit der Diallylmalonsäure und der Brenzterebinsäure vollständige Analogie.

Durch Kochen mit Wasser und Alkalicarbonat wird, neben einer bromfreien Säure, ein bromfreies Lacton erhalten, welches bei 235—240° siedet und mit aller Wahrscheinlichkeit ein ungesättigtes Lacton von der Formel $C_8H_{12}O_2$ ist.

Einwirkung von Brom. Bei Einwirkung von Brom auf Diallylessigsäure, in Schwefelkohlenstoff oder Cloroform gelöst, entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff. Es entsteht ein dickflüssiges Oel, welches neutral ist.

Ber. für $C_8H_{11}Br_3O_2$		Gefunden
Br	63.32	63.48 pCt.

Das zuerst gebildete Tetrabromid verliert ein Molekül Bromwasserstoff und geht in Tribromlacton über. Dieses Tribromdipropylacetolacton erstarrt nicht bei — 13°. Es ist in Wasser ganz unlöslich.

Das aus diesem erhaltene bromfreie Lacton ist identisch mit dem bei der Spaltung des tetraoxydipropylmalonsauren Baryums erhaltene. Seiner Zusammensetzung ($C_8H_{11}O_5$) und Bildung nach ist es ein Trioxydipropylacetolacton.

Helsingfors, Universitätslaboratorium. März 1882.

128. Ed. Hjelt: Ueber die Siedepunkte der Lactone.

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

Die bis jetzt bekannten einfachen Lactone sieden höher, als die mit ihnen isomeren ungesättigten Säuren, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Isocrotonsäure	172°	Butyrolacton	206° [1])
Allylessigsäure	187—189°	Valerolacton	206°
Hydrosorbinsäure	207°	Caprolacton	220°
Teracrylsäure	218°	Heptolacton	220°

In seinen »Modernen Theorien der Chemie«, vierte Aufl. S. 278, sagt L. Meyer, dass eine Hydroxylverbindung immer höheren Siedepunkt hat, als eine isomere hydroxylfreie Verbindung. Dieser Satz findet sich nicht bestätigt bei den oben angeführten isomeren Verbindungen.

---

129. Ed. Hjelt: Ueber die Lactonbildung.

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

Dass die sogenannten Lactone, zu deren Kenntniss wir zunächst durch die exakten Untersuchungen Fittig's über die ungesättigten Säuren gekommen sind, aus den Oxysäuren und bromsubstituirten Säuren entstehen, welche die Hydroxylgruppe resp. das Bromatom am dritten Kohlenstoffatom, von der Carboxylgruppe aus gerechnet, haben, geht mit ziemlicher Sicherheit aus bis jetzt bekannten Thatsachen hervor. Fittig [2]) hat schon die experimentellen Stützen dieser Annahme angeführt. Für diese Lactontheorie sprechen auch meine Untersuchungen über die Brom- und Bromwasserstoffadditionsprodukte der Allylmalonsäure, Diallylmalonsäure und Diallylessigsäure.

Cumarin und die analogen aromatischen Verbindungen haben ihren Sauerstoff am vierten Kohlenstoffatom von der Carboxylgruppe aus gerechnet. Sie können aber, obgleich analog constituirt, nicht direkt mit den Lactonen zusammengestellt werden, weil sie Derivate von Phenolsäuren, die letzteren dagegen solche von Alkoholsäuren sind.

Die verschiedene Leichtigkeit, mit welcher die Lactonbildung stattfindet, scheint von mehreren Ursachen abhängig zu sein. Die dibromsubstituirten Säuren und die Dioxysäuren mit benachbarten Brom-

[1]) Chem. Centralbl. 1882, 36.

[2]) Ann. chem. Pharm. 208, 111.

atomen oder Hydroxylen gehen nicht so leicht in Lactone als die entsprechenden Monobrom- Monoxysäuren über. Auch die monobromsubstituirten Säuren, welche Lactone geben, zeigen unter sich grosse Verschiedenheit, was die Leichtigkeit, mit welcher die Lactonbildung stattfindet, anbelangt. Die Bromwasserstoffadditionsprodukte der Hydrosorbinsäure und Allylessigsäure können isolirt werden, die der Brenzterebinsäure, Terakonsäure, Diallylmalonsäure, Diallylessigsäure u. s. w. nicht. Die letzteren Säuren haben alle das gemeinsam, dass ihre Constitution nicht normal ist.

Ueber die Ursache der eigenthümlichen intramolekularen Reaktion, welche bei der Lactonbildung stattfindet, geben unsere jetzigen Constitutionsformeln keine Erklärung. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich von Verhältnissen, welche mit der räumlichen Lagerung der Atome zusammenhängen, bedingt.

Sind Hydroxyl und Halogen oder zwei Hydroxyle an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, so findet eine Umlagerung statt.

$$(\overset{II}{C})\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = (\overset{II}{C})O + HCl$$

$$(\overset{II}{C})\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = (\overset{II}{C})O + H_2O.$$

Das Streben der genannten Atome, mit einander in Reaktion zu treten, ist sehr geschwächt, wenn sie durch zwei oder drei Kohlenstoffatome getrennt sind. Sind sie dagegen durch vier Kohlenstoffatome getrennt, so tritt Reaktion wieder ein und diese findet bisweilen fast ebenso energisch statt, als wenn sie an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind.

$$(\overset{II}{C_4})\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = (\overset{II}{C_4})O + HCl$$

$$(\overset{II}{C_4})\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = (\overset{II}{C_4})O + H_2O.$$

Man wäre deswegen geneigt, anzunehmen, dass die Wirkungssphäre der Atome, welche durch vier Kohlenstoffatome getrennt sind, einander näher kommen, als derer, welche durch eine kleinere Kohlenstoffkette verbunden sind.

Unsere jetzigen Constitutionsformeln drücken ja nur die Lage der Atome in der Atomverkettung aus. Dass die intramolekulare Entfernung zwischen den Atomen nicht in einem direkten Verhältnisse zu dieser ihrer Lage zu stehen braucht, ist natürlich.

Helsingfors, März 1882.

130. Georg Baumert: Einwirkung von Natrium auf Lupinin.

(Eingegangen am 14. März.)

Bevor ich weitere Beobachtungen über das Verhalten des Lupinins gegen Phosphorsäureanhydrid mittheile, ist eine Angabe von Hugo C. E. Schulz[1]) über Einwirkung von Natrium auf Lupinin zu berichtigen.

Nach Werthheims[2]) Vorgange, der durch Wasserabspaltung mittelst metallischen Natriums das Conydrin in Coniin überführte, prüfte Schulz das Verhalten dieses Metalls zum Lupinin. Er trug das Natrium in die geschmolzenen Lupininkrystalle ein, beobachtete eine reichliche Wasserstoffentwickelung, schliesslich erstarrte die ganze Schmelze krystallinisch. Beim Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser schied sich eine »gelblich gefärbte, ölartige Flüssigkeit ab, die in Wasser unlöslich war.«

Auf Grund dieser Beobachtung nun nimmt Schulz an, dass im ersten Stadium der Einwirkung eine Natriumverbindung $C_{10}H_{19}Na_2NO_2$ entstand, die durch Wasser in $C_{10}H_{19}NO + 2NaOH$ umgesetzt wurde, und knüpfte daran die weitere Vermuthung, dass durch fortschreitende Einwirkung von Natrium aus dem Alkaloid auch noch ein zweites Molekül Wasser ausgeschieden werden könne und demgemäss eine Base $C_{10}H_{17}N$ resultiren werde. Als Gründe für diese seine Ansicht giebt Schulz folgende an:

1. Analytische Ergebnisse, welche theils auf die Verbindung $C_{10}H_{19}NO$, theils aber auf ein Gemisch dieser mit der Verbindung $C_{10}H_{17}N$ führen.

2. Das verschiedene Verhalten dieser Körper gegen Platinchlorid, welches darin bestand, dass in dem einen Falle Anfänge einer Krystallisation beobachtet wurden, in dem anderen nicht.

Obwohl nun diese Gründe meiner Ansicht nach wenig stichhaltig sind, besonders die »analytischen Ergebnisse«, die auf die unrichtigste Formel, welche dem Lupinin überhaupt gegeben worden ist, zurückgeführt werden, so folgert Schulz dennoch, dass das Verhalten des Lupinins gegen Natrium jedenfalls analog sei dem des Werthheimschen Conydrins. Dass sich Schulz auch in diesem Falle im Irrthum befunden, hoffe ich durch nachfolgende Versuche erwiesen zu haben.

Ich verfuhr zunächst in der von Schulz angegebenen Weise, indem ich metallisches Natrium auf reines geschmolzenes Lupinin einwirken liess. Während des Schmelzens, welches bei 67—68° vor sich ging, wurde das Alkaloïd, bei dieser Temperatur gegen den Sauerstoff

---

[1]) Landwirthschaftl. Jahrbücher 1879, pag. 37.

[2]) Journal für prakt. Chemie Bd. 91, pag. 263.

der Luft empfindlich, gegen diese durch einen Wasserstoffstrom abgeschlossen. Beim Eintragen von Natrium entwickelt sich reichlich Wasserstoff, die geschmolzene Masse wird immer dickflüssiger, endlich ist sie auch im kochenden Wasserbade vollständig fest und die Reaktion muss dann als beendigt angesehen werden.

So weit stimmen meine Beobachtungen mit Schulz's Angaben überein. Das Reaktionsprodukt wurde nun mit Wasser zersetzt. Während nach Schulz hierbei sich eine »gelblich gefärbte, ölartige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit« abschied, erhielt ich unverändertes Lupinin wieder; denn die in Aether aufgenommene, allerdings als Flüssigkeit sich auf der Natronlauge sammelnde Base krystallisirte aus der Aetherlösung, sobald in dieselbe bei genügender Concentration ein Stäubchen eines Lupininkrystalles geworfen wurde. Bereits früher ist von mir darauf aufmerksam gemacht worden, dass das Alkaloid trotz seiner eminenten Krystallisationsfähigkeit doch häufig der Anregung dazu erst bedarf. Die Art der Krystallbildung, die Löslichkeit in Wasser und der Schmelzpunkt von 68° charakterisiren die bei diesem Versuch erhaltene Base hinlänglich als unverändertes Lupinin; auch Schulz hat einmal eine schwache Neigung zur Krystallisation in diesem Falle bemerkt. Da die Einwirkung des Natriums wegen des Festwerdens der Lupininschmelze möglicher Weise unvollkommen bleiben konnte, liess ich bei einem zweiten Versuch das Natrium auf eine Lösung von Lupinin in Aether, der stundenlang mit metallischem Natrium vorher am Rückflusskühler gekocht war, einwirken. Auch hierbei war eine Wasserstoffentwickelung deutlich bemerkbar, doch wegen der niedrigen Siedetemperatur des Aethers dauerte es lange, bis keine Wasserstoffentwickelung mehr stattfand. Dann wurde filtrirt, das Filtrat sofort mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und letztere mit Platinchlorid versetzt. Der mit Aether gewaschene Filterrückstand, eine gelbliche, bröckliche Masse, löste sich in Wasser ohne Abscheidung einer Base auf.

Aus dem mit Platinchlorid vermischten salzsauren Auszuge schieden sich beim freiwilligen Verdunsten Krystalle aus, die durch ihre Form, ihre Löslichkeit in Wasser und verdünnten Alkohol, ferner durch ihren Platingehalt sich mit Lupininplatinchlorid als identisch erwiesen.

0.2400 g verloren bei 105° 0.0048 g Wasser und hinterliessen 0.0612 g Platin, entsprechend Lupininplatinchlorid

$$C_{21}H_{40}N_2O_2 \cdot 2HClPtCl_4 + H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	2.00	2.27 pCt.
Pt	26.02	25.84 »

Da bei beiden vorhergehenden Versuchen eine Einwirkung von Natrium auf Lupinin zweifellos stattgefunden hatte, schliesslich aber unverändertes Alkaloïd wieder erhalten worden war, richtete ich bei

einem dritten Versuch mein Augenmerk auf die direkte Isolirung des aus Natrium und Lupinin entstehenden Produktes.

Zu diesem Zweck wurde eine Lösung des Lupinins in reinem, vollständig entwässerten Benzol mit Natrium gekocht. Nach Beendigung der Wasserstoffentwickelung wurde sofort filtrirt und vom Filtrat das Benzol abdestillirt. Der Rückstand bestand aus einer gelblichen amorphen Masse, die wegen ihrer Unbeständigkeit und zerfliesslichen Beschaffenheit nicht krystallisirt erhalten, in der aber wenigstens die Anwesenheit von Natrium nachgewiesen werden konnte. In Berührung mit Wasser schied sich eine Base ab; ersteres hinterliess beim Verdampfen einen feuerfesten, stark alkalischen Rückstand (Aetznatron), wogegen letztere, ihrer ätherischen Lösung durch verdünnte Salzsäure entzogen, ein mit Lupininplatinchlorid identisches Platinsalz lieferte; denn

0.2188 g verloren bei 105° 0.0058 g Wasser und hinterliessen 0.0552 g Platin; entsprechend Lupininplatinchlorid

	Gefunden	Berechnet
H_2O	2.60	2.27 pCt.
Pt	25.91	25.84 »

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich bei Einwirkung von Natrium auf Lupinin ein Natriumsubstitutionsprodukt bildet, das in Berührung mit Wasser das Natrium wieder gegen Wasserstoff austauscht, also ein den Natriumalkoholatverbindungen analoges Verhalten zeigt.

Wollte man diesen Vorgang, wie es Schulz bereits gethan hat, in Gleichungen veranschaulichen, so könnten dieselben (unter Zugrundelegung meiner Lupininformel) nur folgendermassen lauten:

$$C_{21}H_{40}N_2O_2 + Na = C_{21}H_{39}NaN_2O_2 + H$$
$$C_{21}H_{39}NaN_2O_2 + H_2O = C_{21}H_{40}N_2O_2 + NaOH$$

Die Schulz'sche Annahme aber würde, auf meine Formel übertragen, in folgender Gleichung ihren Ausdruck finden:

$$C_{21}H_{40}N_2O_2 + 2Na = C_{21}H_{38}Na_2N_2O_2 + 2H$$
$$C_{21}H_{38}Na_2N_2O_2 + H_2O = C_{21}H_{38}N_2O + 2NaOH$$

Wie viele Wasserstoffatome des Lupinins durch Natrium in der angegebenen Weise ersetzbar sind, ist durch meine heut mitgetheilten Versuche unentschieden geblieben. Die Entstehung eines den Natriumalkoholaten sich analog verhaltenden Produktes deutet vorläufig nur im Allgemeinen auf die Anwesenheit wenigstens einer alkoholischen Hydroxylgruppe im Lupinin hin. Ob für beide Sauerstoffatome dieselbe Bindungsform anzunehmen ist, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Halle a/S., im Januar 1882.

Laboratorium der agric.-chem Versuchsstation.

131. Georg Baumert: Anhydrolupinin.

(Eingegangen am 14. März.)

In einer früheren Mittheilung[1]) hatte ich bei Besprechung der verschiedenen Zahlen, die G. Liebscher bei den Analysen des Einwirkungsproduktes von rauchender Salzsäure auf Lupinin erhielt, darauf aufmerksam gemacht, dass diese Daten auf ein Alkaloïd $C_{21}H_{40}N_2O_2 - H_2O = C_{21}H_{38}N_2O$ hindeuteten. Es ist mir jetzt gelungen, dieselbe Base, die ich, ihrer Entstehung (durch Abspaltung eines Moleküls Wasser aus Lupinin) entsprechend, Anhydrolupinin nenne, durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf salzsaures Lupinin darzustellen.

Meine ersten Versuche[2]) in dieser Richtung, die wegen ihres eigenthümlichen Resultates mehrmals wiederholt worden waren, liessen keinen Zweifel, dass bei 3stündiger Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf das salzsaure Alkaloid bei 170—180° C. dasselbe durch Zufuhr von 3 Atomen Sauerstoff oxydirt wird. In den vereinigten Mutterlaugen des durch seine Schwerlöslichkeit charakterisirten Oxylupininplatinchlorids befand sich noch eine geringe Menge eines sehr leicht löslichen Platinsalzes, welches sich beim Vermischen der concentrirten Mutterlaugen mit absolutem Alkohol in lebhaft glänzenden, vierseitigen Blättchen abschied. Beim Umkrystallisiren erschienen sie in Form von grösseren quadratischen Tafeln wieder, die sich durch ihre krystallographischen Verhältnisse und ihren Platingehalt mit Anhydrolupininplatinchlorid als vollkommen identisch erwiesen.

0.1392 g der bei 105° C. kein Wasser abgebenden Substanz lieferten 0.0372 g = 26.72 pCt. Pt. (Vergl. weiter unten).

Zur Darstellung des Anhydrolupinins wurde salzsaures Alkaloid mit Phosphorsäureanhydrid 5—6 Stunden lang auf circa 190° C. erhitzt. Der glasige Inhalt der Flasche, die bei diesem Versuch mit Salzsäuredämpfen erfüllt war, wurde in Wasser gelöst und die Base durch Schütteln mit Kalilauge und Aether isolirt. Ein Theil derselben, ein gelbliches Oel bildend, wurde zu destilliren versucht. Selbst im Wasserstoffstrome zeigten sich bereits bei 150° Zersetzungserscheinungen, bei 170—200° färbte sich die ganze Masse dunkel, unter Ausstossung dicker, weisser Dämpfe, die einen betäubenden Schierlingsgeruch (wie die flüssigen Lupinenbasen) besassen. Beim Erkalten nehmen die wenigen im Kühlrohre sitzenden Oeltropfen krystallinische Struktur an, während der Kölbcheninhalt sich in eine hornartige Masse verwandelte. Ueber Nacht hatte dieselbe ebenso wie die Krystalle im Kühler eine schön carmoisinrothe Färbung angenommen. Die zuerst

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1880.
[2]) Diese Berichte XIV, 1882.

ebenso gefärbte alkoholische Lösung ging nach einigen Tagen in einen mehr braunrothen Ton über. An der Luft war ein nicht destillirter Theil der Base ziemlich beständig; es bedurfte mehrerer Tage, ehe eine Oxydation durch Bräunung bemerkbar wurde.

Eine 3. Portion der neuen Base wurde sofort in Platinsalz verwandelt. Beim Verdunsten der concentrirten Lösung im Vacuum schieden sich schöne, rothe, quadratische Tafeln aus, die in Wasser und auch in verdünntem Alkohol noch leicht löslich sind.

»Das quadratische Salz — so theilte mir Herr Dr. O. Lüdecke freundlichst mit — zeigt Combinationen der tafelförmigen Gradendfläche o P mit der Säule ∞ P und der Pyramide P. Die Grunddimensionen nähern sich denen des Apophyllits. Durch o P sieht man im Mikroskope bei gekreuzten Nicols und entferntem Ocular das Interferenzbild optisch einaxiger Krystalle.«

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Zahlen:

0.2185 g gaben bei 105° C. kein Wasser ab und lieferten 0.2695 g Kohlensäure und 0.1095 g Wasser entsprechend 33.63 pCt. C. und 5.56 pCt. Wasserstoff.

0.2100 g lieferten 7.0 ccm Stickstoff bei 15° C. und 763 mm B., entsprechend 3.92 pCt. Stickstoff.

Dazu kommt die oben bereits angeführte Platinbestimmung, die 26.72 pCt. Platin ergab und die von G. Liebscher gefundenen Zahlen, so dass die Zusammensetzung dieses Salzes folgende ist:

	E	H	N	Pt
Liebscher:	33.89	6.03	—	26.67
	33.63	5.91	—	26.72
Baumert:	33.63	5.56	—	—
	—	—	3.92	—
	—	—	—	26.72
Mittel:	33.72	5.56[1])	3.92	26.67
Theoretisch:	33.73	5.35	3.74	26.51

Diesen Zahlen entspricht die Formel $C_{21}H_{38}N_2O \cdot 2HClPtCl_4$, die sich von der des Lupininplatinchlorids $C_{21}H_{40}N_2O_2 \cdot 2HClPtCl_4$ durch einen Mindergehalt eines Moleküls Wasser unterscheidet.

Es geht daraus mit Sicherheit hervor, dass das Lupinin beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° C. sowie mit Phosphorsäureanhydrid auf 190° ein Molekül Wasser abgiebt und in Anhydrolupinin übergeht.

[1]) Mit Ausschluss von Liebscher's Zahlen, die offenbar zu hoch ausgefallen sind.

Neben dem Anhydrolupininplatinchlorid habe ich noch eine geringe Menge eines andern in hellgelben, rundlichen Formen sich ausscheidenden Platinsalzes beobachtet, über das ich vielleicht nähere Mittheilungen mache, wenn mich die Kenntniss seiner Entstehungsbedingungen in Besitz einer grösseren Menge von Material setzt.

Halle a. S., März 1882.

Laboratorium der agric.-chem Versuchsstation.

---

132. Franz Meyer: Ueber die aus den Xylolen und Phtalsäureanhydrid entstehenden Säuren.

(Eingegangen am 14. März.)

In Fortsetzung der letzten Frühling von den Herren Friedel und Crafts veröffentlichten Arbeit über Toluyl- und Duroylbenzoësäure[1]) habe ich die Säuren studirt, welche bei Einwirkung der Xylole, von Mesitylen und Pseudocumol auf Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Chloraluminium entstehen.

Bei denselben macht die Bezeichnung einige Schwierigkeiten. Die einfachen Säuren lassen sich allenfalls noch analog der Benzoylbenzoësäure benennen, z. B. als:

Paraxyloylorthobenzoësäure,

Xyloylorthobenzoësäure u. s. w.

entsprechend der Zerlegung durch schmelzendes Kali in:

Paraxylylsäure und Benzoësäure,

gewöhnliche Xylylsäure und Benzoësäure u. s. w.

Bei der aus Durol entstehenden Säure lässt sich eine solche Namenbildung nicht durchführen, da man nicht weiss, von welcher Säure das in die Benzoësäure eingetretene Radical sich herleitet, indem beim Schmelzen mit Kalihydrat nach den Beobachtungen der Herren Friedel und Crafts der ursprüngliche Kohlenwasserstoff zurückgebildet wird.

Es ist daher vorzuziehen, die Namen der Synthese entsprechend zu bilden und schlage ich — den freundlichen Rath des Herrn Professor Crafts befolgend — vor, die einwerthige sich von der Phtalsäure herleitende Gruppe $COOH.C_6H_4.CO---$ mit dem Namen Phtaloyl, der wohl kaum mit Phtalyl $C_6H_4<\overset{CO---}{CO---}$ verwechselt werden kann, zu bezeichnen. Die neuen Säuren sind dann zu betrachten als Kohlenwasserstoffe, in welche die Gruppe $COOH.C_6H_4.CO$ eingeführt ist.

---

[1]) Comptes rendus 92, 833.

Die aus den Xylolen entstehenden Säuren von folgender Formel:

$$C_6H_3(CH_3)_2 \cdots CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$

wären als Phtaloylxylole oder, um den Säurecharakter auszudrücken, als Xylolphtaloylsäuren zu bezeichnen.

Ich beschreibe an dieser Stelle kurz die folgenden Säuren, über die und deren Derivate ich in Bälde in Liebigs Annalen berichten werde.

1. Orthoxylolphtaloylsäure

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\CH_3\ (2)\end{cases} \cdots CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$

aus Orthoxylol und Phtalsäureanhydrid.

Sie wird aus ihren Salzen als dickflüssiges, bald erstarrendes Oel ausgefällt, schmilzt sehr leicht unter Wasser und ist in demselben in ansehnlichen Mengen löslich. Beim Erkalten krystallisirt sie in mikroskopischen Prismen; aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, in schiefwinkeligen Tafeln.

Die Säure krystallisirt mit 1 Molekül Wasser; längere Zeit bis 140° getrocknet, schmilzt sie bei 161.5°. Die Analysen der freien Säure sowohl als die der Salze stimmen für die Formel $C_{16}H_{14}O_3$.

Mit kaustischem Kali geschmolzen zerfällt die Orthoxylolphtaloylsäure in Benzoësäure und Paraxylylsäure (letztere schmolz bei 161—162° und kochte ungefähr bei 280°) und ist die Stellung der 3 Gruppen im Xylolkern somit 1 . 3 . 4, wobei Phtaloyl in 1 gesetzt ist.

2. Metaxylolphtaloylsäure

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\CH_3\ (3)\end{cases} — CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH.$$

Als die besten Bedingungen zur Darstellung dieser Säure fand ich folgende:

1 Theil Phtalsäureanhydrid wurde unter Erwärmen in 3 Theilen Metaxylol gelöst, nach und nach 1½ Theile Chloraluminium eingetragen und etwa ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt (90—95 pCt. Ausbeute).

Ganz gleich wurde auch verfahren bei der Orthoxylol- und bei der Paraxylolphtaloylsäure. Bis zum Siedepunkt des Xylols zu erhitzen ist zu vermeiden.

Die Säure schmilzt sehr leicht unter Wasser und ist in demselben nur wenig löslich; in kaltem Wasser ist sie unlöslich. Aus verdünnter, warmer mit Alkohol versetzter Lösung ihrer Salze durch Säuren abgeschieden, krystallisirt sie in feinen Nadeln. In concentrirtem Alkohol, Benzol u. s. w. ist sie sehr löslich; aus concentrirter Essigäure krystallisirt sie in büschelig vereinigten langen Nadeln.

Beim vorsichtigen Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt die Säure in Benzoësäure und gewöhnliche 1 . 2 . 4 Xylylsäure vom Schmelzpunkt

126°, welche beide von einander durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren und Sublimiren getrennt wurden.

Die Stellung der 3 Gruppen im Xylolkern ist somit 1.2.4 (Phtaloyl in 1).

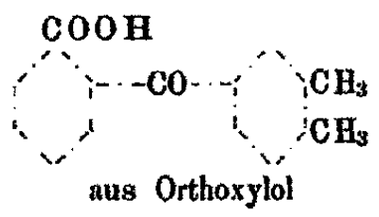
Es ist dies insofern interessant, als Ador und ich[1]) seiner Zeit bei Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Metaxylol in Gegenwart von Chloraluminium ebenfalls die 1.2.4 Xylylsäure erhalten hatten.

3. Paraxylolphtaloylsäure, $C_6H_3 <^{CH_3\,(1)}_{CH_3\,(4)} --- CH . C_6H_4 . COOH$, aus Paraxylol und Phtalsäureanhydrid.

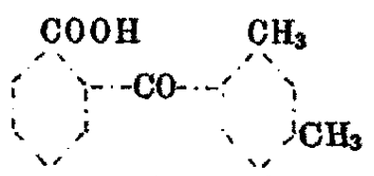
Säuren fällen sie aus ihren Salzen in Flocken, die sich sehr bald ballen und schleimige Consistenz annehmen. Gut getrocknet erstarrt sie nach längerem Stehen zu einer glasigen Masse. Unter Wasser schmilzt sie leicht und ist darin bloss in Spuren löslich. In Alkohol, Benzol u. s. w. ist sie leicht löslich, kann aber nicht krystallisirt erhalten werden.

Die 4 im Paraxylolkern vorhandenen disponiblen Plätze sind gleichwerthig und war für die Säurebildung bloss eine Möglichkeit. Ich habe sie dennoch zersetzt durch Schmelzen mit KOH und erhielt Benzoësäure und die seither von Jacobsen[2]) untersuchte Isoxylylsäure.

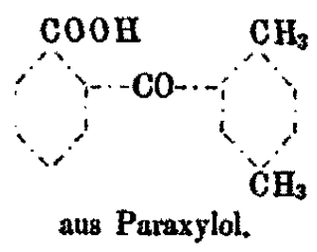
Wie aus Obigem hervorgeht, haben die 3 untersuchten Säuren folgende Constitution:



aus Orthoxylol



aus Metaxylol



aus Paraxylol.

Ueber die Pseudocumolphtaloylsäure, $C_{17}H_{16}O_3$, Schmelzpunkt 146.5°, welche in analoger Weise entsteht, werde ich in einem der nächsten Hefte berichten.

Genf, Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte XII, 1968.
[2]) Diese Berichte XIV, 2110.

133. J. Gresly und F. Meyer: Ueber Mesitylenphtaloylsäure,

$$C_6H_2\begin{cases}CH_3\ (1)\\ CH_3\ (3)\\ CH_3\ (5)\end{cases} - CO\,.\,C_6H_4\,.\,COOH.$$

Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Mesitylen in Gegenwart von Chloraluminium verläuft in ganz analoger Weise wie für Metaxyl angegeben.

Die Säure wird aus den Lösungen ihrer Salze in Flocken abgeschieden, die unter Wasser nicht schmelzen. Sie ist in letzterem blos in Spuren löslich; wenig mehr in verdünntem Alkohol. Aus concentrirtem Alkohol bildet sie beim Erkalten feine Nadeln. Am besten krystallisirt sie aus Eisessig und zwar bildet sie rhomboëderartige Kryställchen, welche — gleich wie die aus Alkohol erhaltenen Nadeln — bei 212—212.5° schmelzen.

Die Säure krystallisirt ohne Wasser. Die Analysen derselben, wie auch die der Salze ergaben Zahlen, welche der Formel $C_{17}H_{16}O_3$ entsprechen.

Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, die vorher erwähnten Ketonsäuren mit Zink und Salzsäure zu reduciren, wie Zincke und Rotering[1]) es thaten für die Benzoylbenzoësäure, um die Anhydride der Hydroxylsäuren darzustellen.

Dieselben reagiren in Gegenwart von Chloraluminium, ganz gleichwie Phtalsäureanhydrid, von Neuem unter Säurebildung auf Kohlenwasserstoffe.

Andererseits stellen wir durch vollständige Reduktion der CO-Gruppe in Kohlensäure nach der Reaktion von Gräbe[2]) mittelst Jodwasserstoff und Phosphor die Homologen der Benzylbenzoësäure dar.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

134. A. Weber und R. Heim: Ueber die Darstellung von aromatischen Phosphorsäureäthern.

(Eingegangen am 15. März.)

Wie namentlich im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche zeigen, können die Phenole in Amine und in die eigentlichen aromatischen Aether übergeführt werden, doch bietet die Substitution der Hydroxylgruppe nicht selten bedeutende Schwierigkeiten und lässt sich

[1]) Diese Berichte XIII, 312 u. 631.
[2]) Diese Berichte IX, 317.

vermuthen, dass gewisse Ester, z. B. die Verbindungen der Kiesel-, Bor- oder Phosphorsäure, leichter reagiren werden, wie die Phenole selbst.

Wir haben zunächst die aromatischen Phosphorsäureäther in Untersuchung gezogen. Diese Substanzen sind, wie es scheint, bis jetzt fast nur durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Phenole dargestellt worden, und liegen über die Brauchbarkeit speciell des Phosphoroxychlorids so gut wie noch keine Angaben vor.

Wie nun unsere Versuche zeigen, können die aromatischen Phosphorsäureäther gerade unter Anwendung des Phosphoroxychlorids besonders leicht erlangt werden. Derart bekommt man beim Erhitzen u. s. w. von etwas überschüssigem Benzolphenol mit Phosphoroxychlorid reichlich bis zu 80 Procent von der theoretischen Menge an reinem Triphenylphosphat. Auch die Ausbeute an Trinaphtyl- und Trikresylphosphat (β-Naphtol resp. Parakresol) lässt wenig zu wünschen übrig. Die Reinheit der genannten Ester haben wir durch die Analyse sicher gestellt, auch stimmten die Eigenschaften im Ganzen zu bekannten Angaben — ausgenommen, dass unser Trikresylphosphat nicht bei 68—69° (A. Wolkow), sondern bei 78° schmolz.

Ueber die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf andere, so namentlich mehrwerthige Phenole, sowie auch über die Reaktionsverhältnisse der wichtigsten neutralen und sauren Phosphorsäureäther (überhaupt Phenolester) hoffen wir später zu referiren und wünschen jetzt nur, uns dieses Gebiet vorbehalten zu haben.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. Merz.

---

135. R. Anschütz und C. Bennert: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure und über die Zersetzungen der monosubstituirten Bernsteinsäureanhydride.

(Eingegangen am 15. März.)

Die Thatsache, dass Fumarsäure mit essigsäurehaltigem Acetylchlorid erhitzt bei der Destillation Maleïnsäureanhydrid ergiebt, wurde in einer kürzlich erschienenen Abhandlung [1]) von dem einen von uns im Anschluss an das dort beschriebene Acetyläpfelsäureanhydrid folgendermassen interpretirt: »Essigsäurehaltiges Acetylchlorid wird so auf Fumarsäure wirken, dass zunächst sich analog der Beobachtung von Jungfleisch (Addition von Wasser an Fumarsäure) Essigsäure an die Fumarsäure addirt und die Acetylverbindung der inaktiven

[1]) Diese Berichte XIV, 2789.

Aepfelsäure als primäres Produkt entsteht. Aus der inaktiven Acetyläpfelsäure wird durch Acetylchlorid das Anhydrid der inaktiven Acetyläpfelsäure, welches bei der Destillation in Essigsäure und Maleïnsäureanhydrid zerfällt.«

Eine experimentelle Prüfung dieser Ansicht hat zu nachstehenden Ergebnissen geführt. Unterwirft man die klare, leicht hellgelb gefärbte Flüssigkeit, welche bei der zwölfstündigen Einwirkung von Acetylchlorid [1]) (14 g) und Eisessig (28 g) auf Fumarsäure (10 g) resultirt, direkt der Destillation unter gewöhnlichem Druck, so destillirt schliesslich Maleïnsäureanhydrid über, indem sich während des Fraktionirens eine lebhafte Salzsäureabspaltung bemerklich macht. Führt man dagegen die Destillation unter vermindertem Druck (11—12 mm Quecksilber) aus, so gehen erst Acetylchlorid, Essigsäure, Essigsäureanhydrid über, dann bei 80° anfangend Maleïnsäureanhydrid, das Thermometer steigt, bis bei 125—126° eine farblose Flüssigkeit destillirt, welche nach längerem Stehen unter Erwärmung fest wird. Da das Anhydrid der Acetyläpfelsäure aus Linksäpfelsäure unter 14 mm Quecksilberdruck erst bei 160—162° siedet, so war es von vornherein sehr unwahrscheinlich, dass in dem unter gleichen Bedingungen bei etwa 130° siedenden Körper das erwartete Anhydrid einer inaktiven Acetyläpfelsäure vorlag. In der That erwies sich der Körper als chlorhaltig und Elementaranalysen, sowie Chlorbestimmungen deuteten auf Monochlorbernsteinsäureanhydrid.

Die Bildung dieser Substanz aus Fumarsäure, Acetylchlorid und Eisessig ist leicht verständlich. Acetylchlorid und Eisessig wirken beim Kochen bekanntlich so aufeinander ein, dass unter Salzsäureabspaltung Essigsäureanhydrid entsteht. Die Salzsäure addirt sich an Fumarsäure und macht daraus Monochlorbernsteinsäure. Letztere wird von Acetylchlorid in Monochlorbernsteinsäureanhydrid übergeführt.

$$CH_3.COOH + CH_3.COCl = \begin{matrix} CH_3.CO \\ \\ CH_3.CO \end{matrix}\!\!>\!O + HCl$$

$$C_2H_2(CO_2H)_2 + HCl = \begin{matrix} CHCl.COOH \\ \vdots \\ CH_2.COOH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CHCl.CO_2H \\ \vdots \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + CH_3.COCl = \begin{matrix} CHCl.CO \\ \vdots \\ CH_2 \;.\; CO \end{matrix}\!\!>\!O$$

Bei der im Folgenden beschriebenen schrittweisen Verfolgung dieses Processes erhält man Monochlorbernsteinsäure, ihr Anhydrid und aus diesem Maleïnsäureanhydrid.

---

[1]) Es ist räthlich, ein von Phosphorverbindungen freies Acetylchlorid anzuwenden.

Monochlorbernsteinsäure, $\begin{matrix} CHCl.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{matrix}$

Wenn man Fumarsäure mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig in eine Röhre einschliesst und im Wasserbad unter oft wiederholtem Umschütteln 12 bis 14 Stunden erhitzt, so addirt sich die Salzsäure der Fumarsäure. Hat man den nöthigen Ueberschuss von Eisessig und Chlorwasserstoff angewandt, so löst sich alle Fumarsäure auf und beim Erkalten krystallisirt bereits ein Theil der Monochlorbernsteinsäure aus. Die Mutterlaugen werden durch Destillation im Vacuum bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Die Monochlorbernsteinsäure ist leicht löslich in Wasser und heissem Eisessig, schwerer löst sie sich in kaltem Eisessig, sehr schwer in Chloroform. Sie schmilzt, aus Eisessig oder Wasser umkrystallisirt, bei 151.5—152°.

Monochlorbernsteinsäureanhydrid, $\begin{matrix} CHCl.CO \\ | \quad\quad >O \\ CH_2.CO \end{matrix}$

Kocht man Monochlorbernsteinsäure mit Acetylchlorid, so findet keine Einwirkung statt, schliesst man dagegen beide Substanzen in eine Röhre ein und erwärmt im Wasserbad, so ist nach zweistündigem Erhitzen klare Lösung erfolgt und bei der Destillation im luftverdünnten Raum erhält man fast quantitativ Monochlorbernsteinsäureanhydrid. Das so dargestellte Monochlorbernsteinsäureanhydrid bleibt oft tagelang im Zustand der Ueberschmelzung und wird dann allmählich fest. Das feste Anhydrid löst sich leicht in warmem Chloroform und zeigt schon bei 38° Spuren von beginnender Schmelzung, die Hauptmasse schmilzt langsam zwischen 40—41°. Unter 14—15 mm Quecksilberdruck siedet es bei 130—131°, unter 11—12 mm bei 125—126°. Mit Wasser vereinigt es sich zu Monochlorbernsteinsäure.

Am wichtigsten ist das Verhalten des Monochlorbernsteinsäureanhydrids beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck, wobei es sich quantitativ in Maleïnsäureanhydrid und Salzsäure zersetzt:

$$\begin{matrix} CHCl.CO \\ | \quad\quad >O \\ CH_2.CO \end{matrix} = \begin{matrix} CH.CO \\ \| \quad\quad >O \\ CH.CO \end{matrix} + HCl.$$

Durch diese letztere Reaktion erklärt sich das Auftreten von Maleïnsäureanhydrid und Salzsäure bei der Destillation des Einwirkungsproduktes von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure unter gewöhnlichem Druck.

Nur ein Punkt bleibt noch aufzuhellen. Bei zwei Versuchen (mit 30 g und 50 g Fumarsäure) wurde jedes Mal bei der Rektification des klaren Einwirkungsproduktes von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure unter vermindertem Druck, ohne dass eine Abspaltung von

Salzsäure zu bemerken war, Maleïnsäureanhydrid in nicht unbeträchtlicher Menge als Vorlauf des Monochlorbernsteinsäureanhydrids erhalten. Da nun bei der Rektification unter vermindertem Druck des mit Acetylchlorid aus Monochlorbernsteinsäure bereiteten Monochlorbernsteinsäureanhydrids keine Spur Maleïnsäureanhydrid entstand, so kann man nicht wohl annehmen, dass das Maleïnsäureanhydrid des Vorlaufes aus zersetztem Monochlorbernsteinsäureanhydrid herstammt.

Monobrombernsteinsäureanhydrid, $\begin{matrix} CHBr.CO \\ | \quad\quad O. \\ CH_2 . CO \end{matrix}$

Die zu der Darstellung des Anhydrids verwendete Monobrombernsteinsäure wurde erhalten durch zweistündiges Erhitzen von Fumarsäure mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Wasserbad. Man concentrirt die Mutterlauge der beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle von Monobrombernsteinsäure durch Destillation unter vermindertem Druck und gewinnt auf diese Art rasch und bequem reine Monobrombernsteinsäure (Schmelzp. 160°). Auch auf Monobrombernsteinsäure wirkt Acetylchlorid beim Kochen nicht ein, wohl aber beim zweistündigen Erhitzen beider Substanzen im Wasserbad im geschlossenen Rohr. Unterwirft man den klaren Röhreninhalt der fraktionirten Destillation unter vermindertem Druck (11 mm Quecksilber), so erhält man eine bei 137° constant siedende farblose Flüssigkeit, die wochenlang im Zustande der Ueberschmelzung bleibt und auf folgende Weise in den festen Aggregatzustand übergeführt wurde: Der eine von uns hatte früher mitgetheilt[1]), dass Citraconsäureanhydrid durch ein Krystallfragment von Itaconsäureanhydrid in den festen Aggregatzustand versetzt werden kann, wenn man ersteres vorher in einer Kältemischung abgekühlt hat. Bringt man in auf — 18° abgekühltes und dabei zähflüssig gewordenes Monobrombernsteinsäureanhydrid etwas festes Monochlorbernsteinsäureanhydrid, so wird ersteres allmählich gleichfalls fest. Das feste Monobrombernsteinsäureanhydrid zeigte bei 26° Spuren beginnender Schmelzung, die Hauptmasse schmolz langsam bei 30—31°.

Mit Wasser zusammengebracht geht das Monobrombernsteinsäureanhydrid in die Säure über; für sich unter gewöhnlichem Druck destillirt, spaltet es sich quantitativ in Maleïnsäureanhydrid und Bromwasserstoff.

Versuche über Addition der in Eisessig gelösten Halogenwasserstoffsäuren an Maleïnsäureanhydrid behalten wir uns vor.

Aus den früher beschriebenen Beobachtungen und den im Vorstehenden angeführten Erfahrungen ergiebt sich, dass Acetyläpfelsäureanhydrid, Monochlorbernsteinsäureanhydrid und Monobrombernstein-

[1]) Diese Berichte XIV, 2788.

säureanhydrid bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Maleïnsäureanhydrid einerseits und Eisessig, resp. Chlorwasserstoff, resp. Bromwasserstoff andrerseits zerfallen. Es scheint folglich eine Eigenschaft der Anhydride aller monosubstituirten Bernsteinsäuren zu sein bei der Destillation Maleïnsäureanhydrid zu liefern.

136. O. Wallach: Ueber Oxaline und Glyoxaline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. März.)

In der letzten Mittheilung über die Oxaline ist angegeben worden[1]), dass bei der Zersetzung des Oxaläthylins, $C_6H_{10}N_2$, durch glühenden Kalk Aethylen und eine mit dem Oxalmethylin isomere Base der Formel $C_4H_6N_2$ auftritt. Ich hatte an diese Beobachtung die Erwartung geknüpft, es würde bei der Zerlegung des Oxalmethylins eine Base $C_3H_4N_2$, d. h. Glyoxalin sich bilden. Statt dessen war aber dieselbe bei 136—137° schmelzende, bei 266° siedende Base $C_4H_6N_2$, welche aus Oxaläthylin entsteht, aufgefunden worden. Ich schloss die Mittheilung dieser Thatsache mit den Worten:

»Wir wollen die bei 136—137° schmelzende Base $C_4H_6N_2$ einstweilen als Paraoxalmethylin 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, 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.«

Während ich noch mit dem Gegenstande beschäftigt war, erschien nun eine sehr interessante Arbeit von H. Goldschmidt«. Derselbe berichtet durch Destillation von Dimethylglyoxalinoxydhydrat Methylglyoxalin erhalten zu haben und hebt hervor, dass diese Base grosse Aehnlichkeit mit dem von mir beschriebenen Oxalmethylin zeige. Ob beide Körper wirklich identisch seien, blieb noch unentschieden. Da nun Hr. Goldschmidt die Freundlichkeit hatte mir mitzutheilen, dass er den Gegenstand nicht weiter zu verfolgen beabsichtige, habe

[1]) Diese Berichte XIV, 424.

ich demselben weiter meine Aufmerksamkeit zugewendet und bin heute im Stande, die vorliegende Frage mit Bestimmtheit zu beantworten.

Die zu den Versuchen nöthige Menge Glyoxalin wurde nach der Vorschrift von Lubavin bereitet und bin ich Hrn. Dr. Dettmer für die mir dabei geleistete Hülfe verbunden. Eine wie es scheint recht vortheilhafte Anwendung des Lubavin'schen Verfahrens haben wir darin gefunden, dass die durch Umsetzung des Glyoxals mit Ammoniak erhaltene, zur Entfernung der Ammoniaksalze mit Kalk gekochte Masse nach dem vollständigen Eindampfen zur Trockene nicht durch Lösungsmittel erschöpft, sondern direkt aus kleinen Retorten der trockenen Destillation unterworfen wurde. Es gehen ausser Glyoxalin nur Wasser und unerhebliche Mengen von Fremdstoffen in das Destillat. Das Wasser wird aus dem Wasserbad im Vacuum von dem Glyoxalin abdestillirt und letzteres fraktionirt. Aus je ein Kilo käuflichem Aldehyd wurden auf diese Weise mehr als 40 g reinen, bei 89—90° schmelzenden und bei 263° siedenden Glyoxalins erhalten.

Um die Reinheit des Ausgangsmaterials zu controliren, habe ich aus dem Glyoxalin das Platinsalz dargestellt.

Das Salz krystallisirt in wasserhaltigen Prismen, die an der Luft allmählich verwittern und bei 100° ihr Wasser leicht abgeben. Für das trockene Salz $(C_3H_4N_2 . HCl)_2PtCl_4$ wurde

	Gefunden	Berechnet
Pt	35,73	35.95 pCt.

Ferner wurde Glyoxalin in das Chlorzinkdoppelsalz[1]) $(C_3H_4N_2 . HCl)_2ZnCl_2$ verwandelt. Es bildet dies Salz sehr lösliche Krystalle. Für das trockene Salz:

	Gefunden	Berechnet
Cl	41.23	41.10 pCt.

Zur Darstellung von Methylglyoxalin wurde nun Glyoxalin in etwas Aether gelöst und mit Jodmethyl versetzt.

Es findet bald starke Erwärmung der Flüssigkeit statt, welche sich in zwei Schichten sondert, deren untere das neue Produkt enthält. Nach Entfernung des Aethers wurde die rückbleibende dickliche Masse mit wenig Wasser aufgenommen und mit festem Aetzkali durchgeschüttelt. Es sondert sich über dem Kali ein basisches Oel ab, das abgehoben und ohne Weiteres destillirt wurde.

---

[1]) Diese Berichte 14, 1844.

[2]) Diese Chlorzinkdoppelsalze sind für viele Basen sehr charakteristisch, namentlich auch für die Basen der Chinolinreihe, z. B. das Doppelsalz von Chinolinchlorhydrat und Chlorzink $(C_9H_7N . HCl)_2ZnCl_2$ krystallisirt prachtvoll und ist wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Reinigung des Chinolins besonders geeignet.

Die bis 100° übergehenden Antheile rochen stark nach Aminen. Die Hauptquantität destillirte zwischen 190—200° über, ein anderer Theil höher bis über 260°.

Die grösste Menge der Flüssigkeit stellte bei der Rektification ihren Siedepunkt zwischen 197—199° ein und bestand aus Methylglyoxalin.

Die Eigenschaften der freien Base $C_4H_6N_2$ stimmen ganz mit den von Hrn. Goldschmidt beschriebenen überein. Zur Charakterisirung derselben wurden folgende Verbindungen untersucht:

Das Platinsalz $(C_4H_6N_2HCl)_2PtCl_4$. Dasselbe wurde in orangerothen Prismen erhalten, die bei 190—191° unter Aufschäumen zu einer gelbrothen Flüssigkeit schmolzen. Eine bei 13° gesättigte, wässrige Lösung enthielt 4.214 pCt. Platinsalz. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	34.01	34.16 pCt.

Das Zinkdoppelsalz $(C_4H_6N_2.HCl)_2.ZnCl_2$. In Wasser sehr lösliche Krystalle, die bei 128—131° schmelzen und aus Alkohol krystallisirt werden können. Aus alkoholischer Lösung fällt Aether das Salz aus.

	Gefunden	Berechnet
Cl	37.79	38.07 pCt.

Die Verbindung der Base mit Cyanquecksilber. Diese Doppelverbindung — deren analoge für alle Oxaline sehr charakteristisch sind — erhält man durch Vermischen einer wässrigen Auflösung von Methylglyoxalin mit einer concentrirten Auflösung von Cyanquecksilber. Die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einem Krystallbrei. Die abgesaugten Krystalle wurden in Alkoholäther gelöst und daraus in Form kleiner, glasglänzender Prismen erhalten, die bei 118° schmolzen

Es wurde ferner aus dem Jodmethyl-Additionsprodukt der Base das Platinsalz $(C_4H_6N_2.CH_3Cl)_2PtCl_4$ dargestellt. Die in sehr charakteristischen Blättern krystallisirende Verbindung schwärzt sich beim Erhitzen schon unterhalb 200° und schmolz bei 205—206° unter Aufblähen zu einer grünen Masse. Die Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
Pt	32.19	32.58 pCt.

Ein Vergleich des Methylglyoxalin und seiner eben beschriebenen Verbindungen mit dem Oxalmethylin und seinen entsprechenden Salzen zeigte nun eine so vollkommene Uebereinstimmung beider, dass an der Identität der Verbindungen nicht gezweifelt werden kann. Zur besseren Uebersicht stelle ich die Resultate der vergleichenden Untersuchung tabellarisch zusammen:

		Methylglyoxalin	Oxalmethylin
Freie Base $C_4H_6N_2$	Siedepunkt	197—199°	197—199°
	Spec. Gew.	1.036	1.036
Zinksalz $(C_4H_6N_2 . HCl)_2 ZnCl_2$	Schmelzp.	128—131°	128—131°
Doppelsalz mit $Hg(CN)_2$	Form	glänzende Prismen	glänzende Prismen
	Schmelzp.	118°	118—119°
Platinsalz $(C_4H_6N_2 . HCl)_2PtCl_4$ [1])	Schmelzp.	schmilzt bei 190—191° unter Aufschäumen zu gelbrother Flüssigkeit	schmilzt bei 190—191° unter Aufschäumen zu gelbrother Flüssigkeit
	Löslichkeit	100 Theile wässriger Lösung enthalten bei 13° 4.214 Theile Salz [2])	100 Theile wässriger Lösung enthalten bei 13° 4.184 Theile Salz [2])
Platinsalz $(C_4H_6N_2 . CH_3Cl)_2PtCl_4$ [1])		schwärzt sich unter 200°, schmolz bei 205—206° unter Aufschäumen zu einer grünen Masse	schwärzt sich unter 200°, schmolz bei 202—203° unter Aufschäumen zu einer grünen Masse

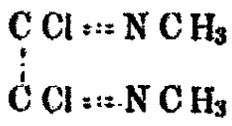
Nachdem die Indentität von Oxalmethylin mit Methylglyoxalin erwiesen worden ist, gewinnt natürlich die Frage nach der Constitution dieser Basen, beziehungsweise der des Glyoxalins erhöhtes Interesse.

Nach allen Beobachtungen, welche ich über die Bildung der Oxaline im Speciellen und über das Verhalten der Säureamid- und -imidchloride im Allgemeinen gemacht habe, ist es am wahrscheinlichsten, dass das Chloroxalmethylin sich aus dem Imidchlorid [3]),

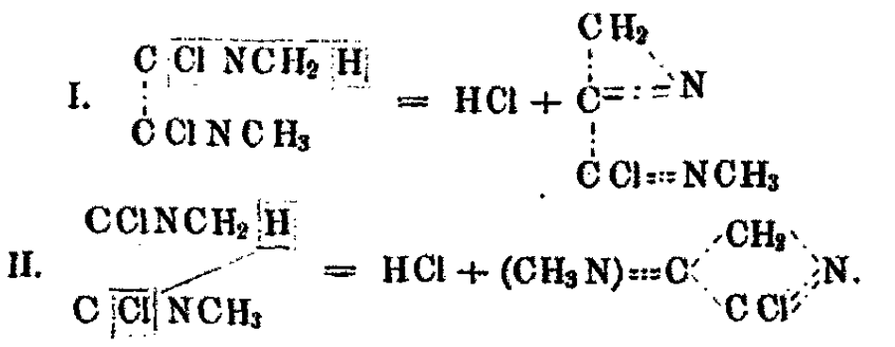
[1]) Die Krystallform beider Paare von Platinsalzen ist dem Augenschein nach nicht zu unterscheiden. Trotzdem die Krystalle gut ausgebildet scheinen, waren aber die Flächen, nach freundlicher Angabe von Dr. Bodewig, nicht gut genug entwickelt, um eine sichere Messung zu erlauben. Doch deuten die erreichten krystallographischen Daten auch auf eine Identität hin.

[2]) Die wässrige Lösung zersetzt sich beiläufig bei langsamem Eindampfen auf dem Wasserbade etwas unter Abscheidung schwer löslicher Produkte.

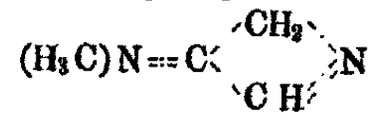
[3]) Das Verhalten der Kampfersäureamide macht allerdings auf die Möglichkeit aufmerksam, dass sich aus Dimethyloxamid und Phosphorpentachlorid im ersten Schritt $\begin{matrix} CCl_2\text{---}NCH_3 \\ \vdots \\ C\text{=}NCH_3 \end{matrix}$ bilden könnte. Für das Chloroxalmethylin



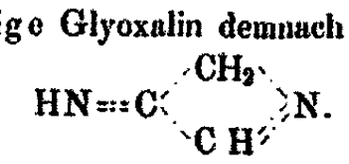
durch Abspaltung von 1 Molekül Salzsäure bildet. Für diese Salzsäureabspaltung kann man sich nur zwei Möglichkeiten denken und jenachdem kommt man zu folgenden 2 Formeln für das Chloroxalmethylin:

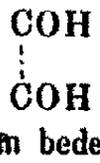


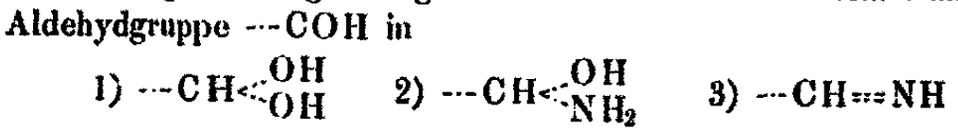
Nun ist aber die Formel I für das Chloroxalmethylin kaum denkbar, weil in ihr die Gruppe ($CCl{=}NCH_3$), d. h. eine Imidchloridgruppe vorkommt, für die man eine grosse Beweglichkeit des Chloratoms erwarten müsste, während das Chlor in den gechlorten Oxalinen bekanntlich sehr fest gebunden ist. Verwirft man aus diesem Grunde Formel I, so bleibt für das Oxalmethylin (= Methylglyoxalin) — unter der wohl richtigen Voraussetzung, dass bei dem Austausch von Chlor gegen Wasserstoff keine Umlagerung stattfindet — einzig die Formel:



und für das zugehörige Glyoxalin demnach die Formel:

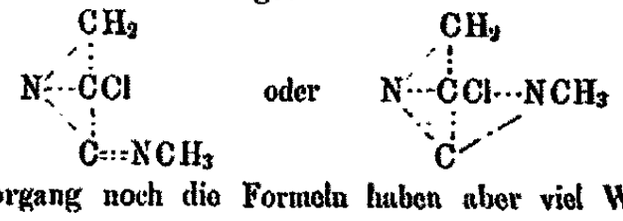


Wie sich ein Körper dieser Formel aus dem Glyoxal  mit Ammoniak bilden könnte, ist auch verständlich, wenn man bedenkt, dass bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser und Ammoniak die Aldehydgruppe $\cdots COH$ in



---

würden sich dann die Formeln ergeben:



Weder der Vorgang noch die Formeln haben aber viel Wahrscheinlichkeit für sich.

überzugehen vermag. Aus 2 Molekülen Glyoxal würde in Folge einer normalen Aldehydcondensation und unter Austritt von Ameisensäure (die bei der Bildung von Glyoxalin bekanntlich auftritt) in einer Weise Glyoxalin entstehen können, die durch nachstehende Formeln wohl deutlich genug ausgedrückt wird:

Eine andere Frage ist aber die, ob das bekannte Glyoxalin in so einfacher Beziehung zum Methylglyoxalin (Oxalmethylin) steht wie eben angenommen wurde. Hr. Goldschmidt hat neulich die Ansicht ausgesprochen, dass bei Einwirkung von Jodmethyl auf Glyoxalin ein von dem erst beschriebenen verschiedenes Methylglyoxalin entstünde[1]).

Diese Verhältnisse bedürfen also noch einer Untersuchung, um so mehr, als die Natur des früher erwähnten Paraoxalmethylins, das nach

---

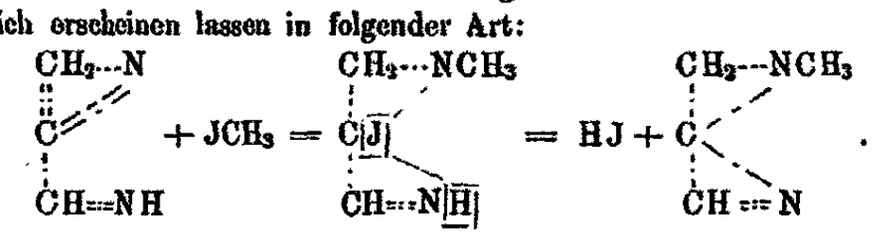
[1]) Mir ist es bisher nicht möglich gewesen, durch Einwirkung von Jodmethyl auf Glyoxalin zu einem einheitlichen Körper zu gelangen. Lässt man 2 Moleküle eines Alkyljodids auf Glyoxalin einwirken, so bleibt immer ein beträchtlicher Theil des Jodids unverbraucht. Bei Anwendung von Jodmethyl entsteht ein Syrup, der Krystalle absetzt. Diese Krystalle fand ich aus jodwasserstoffsaurem Glyoxalin bestehend, denn mit Chlorsilber umgesetzt, und dann mit Platinchlorid behandelt, entstand ein wasserhaltiges Platinsalz, das nach dem Entwässern 35.52 pCt. Platingehalt zeigte. Die nicht krystallisirenden Antheile gaben, entsprechend behandelt, ein anderes Platinsalz, das ich in noch nicht genügend reinem Zustande unter Händen hatte, um mich über die Verschiedenheit oder Identität dieses Salzes mit dem aus Methylglyoxalinchlormethyl aussprechen zu können.

Für das Glyoxalin sind ja allerdings sehr wohl verschiedene Formeln ausser der obigen möglich, wie:



.

Auch diese kann man sehr gut aus Glyoxal ableiten und die vorstehende Formel z. B. würde eine Atomverschiebung bei der Addition von Jodmethyl erklärlich erscheinen lassen in folgender Art:



.

den bisherigen Versuchen eine primäre oder sekundäre Base zu sein scheint und höher schmilzt und eben so hoch siedet als Glyoxalin, noch unaufgeklärt ist.

Während diese Punkte weiterer Arbeit vorbehalten bleiben müssen, habe ich eine andere Frage sogleich zu erledigen gesucht.

Obgleich die Identität von Methylglyoxalin und Oxalmethylin [es wird beiläufig sehr zweckmässig sein, beide Namen vorläufig als gleichberechtigt neben einander bestehen zu lassen, schon um die Quelle, aus der die Base stammt, nicht immer besonders angeben zu müssen] nachgewiesen ist, muss man nämlich, wenn die oben gegebene Auffassung der Constitution nicht ganz irrig ist, erwarten, dass ihre auf verschiedenem Wege gewonnenen, zugehörigen, höheren Homologen wieder verschieden von einander sind, also Oxaläthylin, $C_6H_{10}N_2$, z. B. wird nicht identisch sein können mit Propylglyoxalin, $C_6H_{10}N_2$ u. s. f. Die nachstehenden Versuche bestätigen diese Voraussicht.

Propylglyoxalin, $C_6H_{10}N_2$.

Glyoxalin wurde mit überschüssigem Propylbromid erwärmt. Die anfangs klare Lösung scheidet sich schnell in zwei Schichten. Nach Entfernung des überschüssigen Propylbromids wurde der in Wasser sehr lösliche Rückstand mit Kali versetzt, das sich sofort abscheidende Oel abgehoben und destillirt. Bis 200° ging nur wenig über. Diese Flüssigkeit riecht nach Aldehyd und nach Aminen und es konnte ein Gehalt an Propylamin in derselben sehr leicht dadurch nachgewiesen werden, dass beim Schütteln mit etwas Oxaläther sich alsbald blättrige, bei 162 — 163° schmelzende Krystalle von Dipropyloxamid abschieden.

Die über 200° siedende Flüssigkeit enthielt das Propylglyoxalin. Diese Base siedet bei 219 — 223°, ist mischbar mit Wasser und hat bei 16° ein specifisches Gewicht von 0.967.

Das Platinsalz, $(C_6H_{10}N_2 . HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in Blättern oder in Prismen und ist in heissem Wasser löslich.

	Gefunden	Berechnet
Pt	30.93	31.14 pCt.

Mit dem gleich zusammengesetzten Oxaläthylin, $C_6H_{10}N_2$, hat, abgesehen von ihrem um 10° höheren Siedepunkt, das freie Propylglyoxalin noch einige Aehnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften. Das chemische Verhalten ist ein anderes. So konnte das Propylglyoxalin mit Silbernitrat, Chlorzink, Quecksilbercyanid und anderen Salzen, welche mit Oxaläthylin schön krystallisirende, charakteristische Verbindungen geben, nicht zu gut definirbaren Körpern vereinigt werden.

Amylglyoxalin, $C_8H_{14}N_2$.

Diese Base erhält man sehr glatt und leicht, wenn man Glyoxalin einige Minuten mit Bromamyl kocht, das überschüssige Bromamyl mit Wasserdämpfen forttreibt, zu der rückständigen, klaren Flüssigkeit Kali fügt und das abgeschiedene Oel rektificirt.

Das Amylglyoxalin siedet zwischen 240—245°, ist nicht mischbar mit Wasser, aber löslich in verdünntem Alkohol, es hat bei 18° ein specifisches Gewicht von 0.94.

Das Platinsalz, $(C_8H_{14}N_2 . HCl)_2 PtCl_4$, ist in kaltem Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich. Aus heisser, alkoholischer Salzsäure krystallisirt es in Blättern.

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.49	28.63 pCt.

Das salzsaure Salz ist sehr löslich in Wasser.

Mit Jodmethyl verbindet sich die Base unter Erwärmung zu einem sehr löslichen Körper. Mit Quecksilberchlorid giebt die alkoholische Lösung einen in Salzsäure sehr leicht löslichen, weissen Niederschlag.

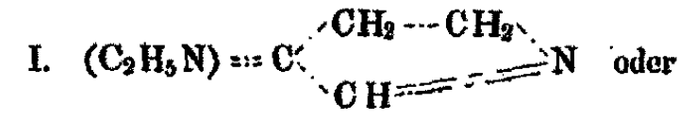
Mit dem isomeren Oxalpropylin, $C_8H_{14}N_2$, hat schon die freie Base absolut keine Aehnlichkeit.

Die Abstufung in den Eigenschaften jener Basenreihen der Oxaline und der Glyoxaline lässt die nachfolgende Tabelle hervortreten. Interessant ist es, dass in den beiden Reihen das specifische Gewicht mit wachsendem Molekulargewicht fällt.

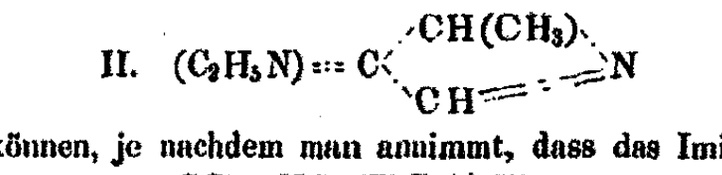
	Oxaline	Glyoxaline
	Siedepunkte	
$C_4H_6N_2$	197—199°	
$C_6H_{10}N_2$	212—213°	219—223°
$C_8H_{14}N_2$	229—230° (löslich in Wasser)	240—245° (unlöslich in Wasser)
	Specifische Gewichte	
$C_4H_6N_2$	1.036	
$C_6H_{10}N_2$	0.9820	0.9670
$C_8H_{14}N_2$	0.9520	0.940

Während die Constitution des Propyl- und Amylglyoxalins unmittelbar aus der des Methylglyoxalins sich ergiebt, liegt die Sache

anders beim Oxaläthylin und Oxalpropylin. Nimmt man selbst die oben für das Oxalmethylin aufgestellte Formel als sicher stehend an, so würde bei analoger Bildungsweise dem Oxaläthylin immer noch die Formel

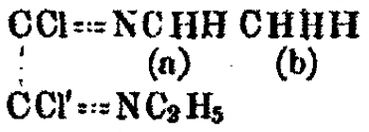


I. $(C_2H_5N) = C\langle \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH = \quad = N \end{matrix}$ oder



II. $(C_2H_5N) = C\langle \begin{matrix} CH(CH_3) \\ CH = \quad = N \end{matrix}$

zukommen können, je nachdem man annimmt, dass das Imidchlorid



$$\begin{matrix} CCl = NCHH\ CHHH \\ \qquad\quad (a) \quad (b) \\ CCl' = NC_2H_5 \end{matrix}$$

das mit a und b bezeichnete Wasserstoffatom mit Cl′ verliert, um in die Base überzugehen.

Diese Frage, ob die höheren Oxaline sich in ihrer Constitution wesentlich vom Oxalmethylin unterscheiden (wie Formel I für das Oxaläthylin angiebt)[1]), oder ob sie wirkliche Homologe desselben sind (wie Formel II ausdrückt), dürfte sich entscheiden lassen, wenn man zur Synthese eines Oxalins von einem Amid mit tertiärem Kohlenstoffradikal ($R_3 . C . NH_2$) ausgeht.

---

137. H. Schulz: Ueber die Einwirkung von Säurechloriden und Bromiden auf Chinone.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 16. März.)

Die Einwirkung von Säurechloriden resp. Bromiden auf Chinone ist noch sehr wenig untersucht worden; es liegen in dieser Beziehung nur die Versuche von Graebe[2]) über die Einwirkung von Chloracetyl auf Tri- und Tetrachlorchinon vor; die Chinone selbst sind nicht untersucht worden. Es schien mir nun nicht ohne Interesse zu sein, eine Reihe derartiger Versuche anzustellen, einerseits um die eintretenden Reaktionen genauer zu ermitteln, andererseits um festzustellen, ob die bekannteren Chinone sich jenen Reagentien gegenüber gleich verhalten.

Die Versuche sind zunächst mit Benzo- und Thymochinon durchgeführt worden und sollen noch auf die Naphtochinone und auf Phenanthrenchinon ausgedehnt werden; es hat sich dabei er-

---

[1]) Vergl. auch diese Berichte XIV, 524.

[2]) Ann. Chem. 146, 13.

geben, dass Säurechloride und -bromide in ähnlicher Weise auf die genannten Chinone reagiren, wie Chlor- resp. Bromwasserstoff auf Benzochinon; es entstehen gechlorte und gebromte Hydrochinonäther und auch hier muss ähnlich wie bei den von Wichelhaus [1]), von Sarauw [2]), sowie von Levy und G. Schultz [3]) mit den Halogenwasserstoffen angestellten Versuchen angenommen werden, dass die betreffenden Chlor- resp. Bromanhydride sich in freies Halogen und Säureradical spalten; letzteres addirt sich zum Chinon und Wasserstoffatome der entstandenen Hydrochinonäther werden durch das freie Halogen substituirt. Bei Anwendung von Acetyl- resp. Benzoylchlorid konnte allerdings kein freies Chlor nachgewiesen werden, wohl aber freies Brom bei Anwendung von Acetylbromid. Das Hauptprodukt der Einwirkung ist stets eine Monohalogenverbindung; beim Benzochinon wurde aber ausserdem ein Bihalogenderivat erhalten und einmal auch ein Aether des Hydrochinons, was durchaus mit der angenommenen Reaktion in Einklang steht.

Die Reaktionen lassen sich für das Benzochinon durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$C_6H_4O_2 + 2C_2H_3OCl = C_6H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases} + Cl_2,$$

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases} + Cl_2 = C_6H_3Cl\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases} + HCl.$$

$$C_6H_3Cl\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases} + Cl_2 = C_6H_2Cl_2\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases} + HCl.$$

Auch mit Monochlorchinon sind einige Versuche angestellt worden; dasselbe verhält sich genau wie Chinon.

Benzochinon und Acetylchlorid.

Die Einwirkung geht in gelinder Wärme vor sich; die entstandenen Verbindungen scheiden sich auf Wasserzusatz sofort fest aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden lange, farblose Nadeln erhalten, welche bei 138 — 140° C. schmolzen und 26.7 pCt. Cl enthielten, während die Formel $C_6H_2Cl_2(OC_2H_3O)_2$ 27 pCt. verlangt. Die Verbindung ist identisch mit der von Levy und Schultz dargestellten α-Verbindung, deren Schmelzpunkt zu 141° C. angegeben wird.

Beim Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure wurden bei 166 bis 168° C. schmelzende Nadeln des Dichlorhydrochinons erhalten und aus diesem durch Oxydation Dichlorchinon von 159 — 160° C. Schmelzpunkt.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1504.
[2]) Ann. Chem. 209, 93.
[3]) Ann. Chem. 210, 133.

Neben den Nadeln der Dichlorverbindung scheiden sich bald dicke Tafeln der Monochlorverbindung aus. Durch Auslesen und Umkrystallisiren wurden sie gereinigt und stimmten dann in allen Eigenschaften mit dem Chlorhydrochinondiacetat,

$$C_6H_3Cl(OC_2H_3O)_2,$$

von Levy und Schultz überein (Schmelzpunkt 72° C. — 15.55 pCt. Cl). Beim Verseifen wurde Chlorhydrochinon von 103—104° C. Schmelzpunkt erhalten (Levy und Schultz, 106° C.); aus diesem durch Oxydation Chlorchinon von 37—38° C. Schmelzpunkt.

Die letzten Laugen enthielten ölige Produkte, welche nicht krystallisiren wollten; durch Zusatz von Natronlauge gingen dieselben in Lösung und nach dem Ansäuern gab diese Lösung an Aether Hydrochinon und Monochlorhydrochinon (Schmelzpunkt 103° C. — 23.88 pCt. Cl) ab, welche in Form von Acetylverbindungen in den Mutterlaugen gewesen sein müssen.

Benzochinon und Acetylbromid.

Beide Körper reagiren unter Entwicklung von Bromwasserstoff und freiem Brom lebhaft auf einander ein und nach dem Verjagen der Bromwasserstoffsäure durch gelindes Erwärmen erstarrt die Masse krystallinisch. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol scheiden sich zunächst farblose Krystallblättchen von 159.5° C. Schmelzpunkt aus. Dieselben haben die Zusammensetzung eines Dibromhydrochinondiacetats; sie lassen sich mit verdünnter Schwefelsäure leicht verseifen und geben ein Dibromhydrochinon, welches durch Eisenchlorid in Dibromchinon übergeht.

Dibromhydrochinondiacetat, $C_6H_2Br_2\{^{OC_2H_3O}_{OC_2H_3O}$, wird von heissem Petroläther ziemlich leicht aufgenommen, ebenso von Benzol und scheidet sich auf Zusatz von Benzin in feinen Nädelchen ab. Aus warmem Eisessig, worin es sehr leicht löslich, krystallisirt es bei vorsichtigem Zusatz von Alkohol in schönen Nadeln vom Schmelzpunkte 159.5°. Sehr leicht löslich in Chloroform und in Aether.

Die bisher ausgeführten Analysen ergaben einen zu hohen Bromgehalt, was wahrscheinlich durch eine Beimengung von Dibromhydrochinon verursacht wurde. Da letzteres selbst durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol nicht entfernt werden konnte, so darf wohl angenommen werden, dass sich der Aether beim Kochen mit Alkohol stets in kleinen Quantitäten in Dibromhydrochinon und Essigsäure spaltet. (Vergl. Nietzki, diese Berichte XI, 469.)

Das Dibromhydrochinondiacetat lässt sich sehr leicht durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure verseifen. Aus der Lösung krystallisirt in langen, farblosen Nadeln ein Dibromhydrochinon,

das sich den Eigenschaften nach als das von Sarauw[1]) dargestellte vom Schmelzpunkte 188° erwies.

Löst man das Dibromhydrochinon in Essigsäureanhydrid, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und setzt dann Wasser zu, so krystallisirt das reine Dibromhydrochinondiacetat aus der Lösung in feinen Nädelchen aus. Es besitzt den Schmelzpunkt 161° C.

Durch Oxydation des Dibromhydrochinons mit Eisenchlorid erhält man leicht Dibromchinon von 188° Schmelzpunkt. Es ist das von Sarauw[2]) bereits dargestellte Produkt.

In der Mutterlauge des Dibromids ist in grösserer Menge der Monobromhydrochinonäther enthalten; man fällt am besten mit Wasser, entfernt aus dem öligen Produkt mit möglichst wenig Natronlauge etwaige lösliche Bestandtheile und reinigt den weissen, körnigen Rückstand durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Man erhält weisse Nädelchen von 71—73° Schmelzpunkt.

Die Analysen ergaben:

43.5 pCt. C,
3.72 » H,
31.3 pCt. und 31.5 » Br.

Die Formel $C_6H_3Br\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}$ verlangt:

43.9 pCt. C,
3.72 » H,
29.3 » Br.

Monobromhydrochinondiacetat löst sich sehr leicht in Alkohol, daraus durch Wasser in feinen Nädelchen fällbar. Aus warmem Petroläther krystallisirt es in zarten, zu Warzen gruppirten, spiessigen Kryställchen. Sehr leicht löslich in Benzol und warmem Benzin, ebenso in Eisessig.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Bromhydrochinondiacetat leicht in Bromhydrochinon und Essigsäure. Durch Aether wird der Lösung Bromhydrochinon entzogen, welches in allen Eigenschaften mit dem von Wichelhaus[3]) und Sarauw[4]) erhaltenen Monobromhydrochinon übereinstimmte (110—112° Schmelzpunkt). Erhalten 42.09 pCt. Brom, die Formel $C_6H_3Br(OH)_2$ verlangt 42.3 pCt. Br.

Umgekehrt lässt sich das Bromhydrochinon durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid leicht in das Diacetat zurückverwandeln. Es

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 209.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 209.
[3]) Diese Berichte XII, 1500.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 209.

resultiren beim Ausziehen der Lösung mit Aether weisse Nädelchen von 71—72° Schmelzpunkt.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid erhält man Bromchinon, identisch mit dem von Sarauw dargestellten Bromchinon, Schmelzpunkt 55—56°.

Aus der alkalischen Flüssigkeit konnte nach dem Ansäuern durch Aether noch Monobromhydrochinon erhalten werden, welches in seinen Eigenschaften mit dem zuerst gewonnenen übereinstimmte.

Monochlorchinon und Acetylchlorid.

Monochlorchinon löst sich in Acetylchlorid mit gelbrother Farbe auf. Nach einiger Zeit scheiden sich farblose Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 141° C. zeigten. Die Eigenschaften ergaben das bekannte Dichlorhydrochinondiacetat; andere Verbindungen waren nicht entstanden.

Mit verdünnter Schwefelsäure verseift, ergab dasselbe farblose, spiesige Krystalle von Dichlorhydrochinon, welche bei der Oxydation mit Eisenchlorid leicht in Dichlorchinon von 159° Schmelzpunkt übergeführt werden konnten.

Monochlorchinon und Acetylbromid.

Es wurde 1 Theil Chlorchinon in 2 Theilen Acetylbromid gelöst. Die Lösung erhitzt sich sehr bald unter Ausstossung von Bromwasserstoff und Bromdämpfen. Nach dem Erkalten wird die hellgelbe Lösung fest. Man erwärmt auf dem Wasserbade zur Entfernung von überschüssigem Brom und Bromwasserstoff und löst das rein weisse Reaktionsprodukt in heissem Alkohol. Man erhält feine, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkte 145—146° C. Die Analyse ergab 26,07 pCt. Brom, die Formel für Chlorbromhydrochinondiacetat:

$$C_6H_2ClBr\begin{cases}OC_1H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}$$ verlangt 26.01 pCt. Brom.

In viel heissem Petroläther ist dasselbe löslich, daraus beim Erkalten in kurzen Nädelchen anschiessend. Von kaltem Alkohol wird es sehr schwer aufgenommen, leichter von heissem Alkohol; heisser Eisessig löst es leicht, ebenso Chloroform und Benzol.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird es leicht verseift. Aus der warmen Lösung scheidet sich Chlorbromhydrochinon in langen, feinen Nadeln von 171—172° Schmelzpunkt aus.

Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in heissem Wasser, woraus es beim Erkalten in langen Nadeln erhalten wird. In kaltem Petroläther schwierig löslich, leichter in heissem.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid geht das Chlorbromhydrochinon leicht in Chlorbromchinon von 172° Schmelzpunkt über.

Die beiden letzteren Verbindungen werden auch von Levy und Schultz erwähnt, aber ohne Angabe der Schmelzpunkte.

Aus diesen Versuchen darf wohl geschlossen werden, dass sich die Substitutionsprodukte des Benzochinons Säurechloriden resp. Bromiden gegenüber ebenso verhalten wie das Chinon, und man wird daher auch auf diesem Wege zu denjenigen höheren Substitutionsprodukten des Chinons gelangen können, welche Levy und Schultz mit Hülfe von Halogenwasserstoffen dargestellt haben.

Thymochinon reagirt ebenfalls sehr leicht mit Säurechloriden resp. Bromiden; die entstehenden schön krystallisirenden Verbindungen sind Monoderivate, lassen sich aber leider nicht so leicht verseifen wie die Benzochinonderivate, und ist es mir daher nicht möglich gewesen, vom Thymochinon ausgehend, höhere Substitutionsprodukte darzustellen. Ich habe, da diese Verbindungen noch gar nicht untersucht worden sind, viele Versuche angestellt, aber ohne nennenswerthe Erfolge.

Thymochinon und Acetylchlorid.

Es wurde 1 Theil Thymochinon in 2 Theilen Acetylchlorid gelöst und die hellgelbe Lösung in zugeschmolzener Röhre etwa drei Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Salzsäuregas; Chlorentwickelung konnte nicht wahrgenommen werden. Der ölige Röhreninhalt erstarrt allmählich beim Behandeln mit Wasser. Es wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und der Krystallisation überlassen. Es scheiden sich grosse, wasserhelle Krystalle von 85—89° C. aus. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhielt ich grosse Krystalle vom Schmelzpunkt 87 — 88° C. Die Analyse führte auf die Formel des Monochlorthymohydrochinondiacetats $C_6HCl\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\(OC_2H_3O)_2\end{cases}$

Gefunden	Berechnet
12.36 pCt. Cl.	12.47 pCt Cl.

In Alkohol und in Aether ist diese Verbindung sehr leicht löslich, weniger in Petroläther. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sie sich in Warzen aus, welche von spitzen, rhombenförmigen Blättchen gebildet werden; aus der Lösung in Eisessig werden grosse, klare, messbare Krystalle erhalten.

Thymochinon und Acetylbromid.

Acetylbromid wirkt bereits im offenen Reagenzrohr auf Thymochinon ein; man erwärmt schwach und giesst, nachdem die Ent-

wickelung von Bromwasserstoff und Bromdämpfen beendigt ist, in kaltes Wasser. Die getrocknete Masse wird wiederholt aus Petroläther umkrystallisirt, wodurch rhomboëderähnliche Krystalle von 91° Schmelzpunkt erhalten werden.

Die Analyse ergab:

50.81 pCt. C; 5.6 und 5.17 pCt. H;

22.72 und 24.30 pCt. Br.

während die Formel $C^9HBr\begin{cases}O(C_2H_3O)_2\\CH_3\\C_3H_7\end{cases}$ verlangt:

51.06 pCt C; 5.17 pCt. H; 24.31 pCt. Br.

In Alkohol löst sich das Monobromthymohydrochinondiacetat leicht auf. Durch langsames Verdunsten der Lösung erhält man grosse, klare, rhomboëderähnliche Krystalle von 91° Schmelzpunkt. In Petroläther löst es sich etwas schwieriger, leicht in warmem Eisessig.

Durch Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung des Monobromderivates konnte ich Bibromdiacetylthymohydrochinon von 121—122° Schmelzpunkt darstellen. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in rektangulären, farblosen Tafeln.

Thymochinon und Benzoylchlorid.

Benzoylchlorid wirkt in ähnlicher Weise wie Acetylchlorid. In zugeschmolzener Röhre einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, verwandelt sich die dunkelgelbe Lösung in ein braunes Oel, welches beim Oeffnen der Röhre lebhaft Salzsäuregas entwickelt. Durch Behandlung mit warmem Wasser lässt sich dasselbe leicht in den festen Zustand überführen. Es wurde in Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und schied nun beim Erkalten eine weisse Krystallmasse aus. Durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol liessen sich hieraus in geringer Menge sehr schwer lösliche, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 190—191° isoliren, welche die Zusammensetzung eines Dichlordibenzoylthymohydrochinons hatten.

Gefunden wurde: 16.1 pCt. Cl, während die Formel

$$C_6Cl_2\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\(OC_2H_3O)_3\end{cases}$$

verlangt: 15.8 pCt. Cl.

Die alkoholischen Mutterlaugen ergaben einen in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkte 116—118° C., welcher der Analyse zufolge Monochlordibenzoylthymohydrochinon ist.

Ich erhielt 8.57 pCt. Cl. Die Formel $C_6HCl\begin{cases}(OC_2H_3O)_2\\CH_3\\C_3H_7\end{cases}$ verlangt:

8.5 pCt. Cl.

Die Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht vollständig beendigt.

Von den oben angeführten Derivaten versuchte ich das Monobromdiacetylthymohydrochinon zu verseifen, um auf diesem Wege, durch Vermittelung des Bromthymohydrochinons, zu dem Bromthymochinon zu gelangen.

Zu dem Zwecke wurde der betreffende Aether mit wässriger Schwefelsäure 6—8 Stunden lang auf dem Sandbade erhitzt. Er ging dabei in ein braunes Oel über, ohne sich jedoch in irgend grösserer Menge zu lösen. Das Oel, sowie die Lösung, wurden mit Chromsäuremischung oxydirt und mit Wasserdämpfen destillirt. Ich erhielt in beiden Fällen im Destillat rothe Oeltropfen, welche selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurden. Sie zeigten deutlichen Thymochinongeruch und gaben bei der Analyse weniger Brom als dem Monobromthymochinon entspricht.

Weitere Versuche mit alkoholischer Schwefelsäure, sowie mit wässriger Schwefelsäure in zugeschmolzener Röhre, blieben ebenfalls erfolglos.

---

138. Moritz Traube: Ueber Aktivirung des Sauerstoffs.

(Vorgetragen von Herrn A. W. Hofmann in der Sitzung am 27. Februar.)

Vorbemerkungen.

Das Sauerstoffgas zeichnet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch grosse Passivität aus. Während es bei hohen Hitzegraden alle organischen Stoffe ohne Ausnahme verbrennt, lässt es sie bei gewöhnlicher Temperatur meist unverändert. Im Leibe der Thiere dagegen tritt es aus seiner Passivität heraus und vermag Oxydationen, die es sonst nur bei Glühhitze bewirkt, hier schon bei Temperaturen unter 40° C. auszuführen. Hier verbrennt es alle Kohlenhydrate, Fette und Eiweissstoffe (letztere unter Zurücklassung geringer stickstoffhaltiger Reste) zu Kohlensäure und Wasser, pflanzensaure Alkalien zu kohlensauren Salzen. Das erwachsene Thier, das an Gewicht weder zu- noch abnimmt, spielt, von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, die Rolle eines katalytischen Körpers, der, ohne in seiner Zusammensetzung eine wesentliche Veränderung zu erleiden, die fast vollständige Verbrennung enormer Mengen aufgenommener Nahrung durch den Sauerstoff der Atmosphäre schon bei niederen Wärmegraden vermittelt. Aber nicht blos die Thierorganismen vermögen den Sauerstoff zu aktiviren; dieselbe Eigenschaft kommt, obgleich in erheblich geringerem Grade, auch den Pflanzen, überhaupt allen Organismen, bis zu

den Bakterien und Schimmelarten herab, zu. Es giebt keinen Organismus, der gegen Sauerstoffgas indifferent ist, der nicht, mit diesem Gas in Berührung, dasselbe aufnähme und wenigstens theilweise in Kohlensäure verwandelte. Auf dieser Fähigkeit, den Sauerstoff zu aktiviren, beruht der wichtigste Lebensakt, der chemische Process der Respiration, an welchen das Zustandekommen der wesentlichsten Lebenserscheinungen geknüpft ist.

Man nahm früher, mit Liebig, allgemein an, dass die Respiration ausschliesslich der Wärmeerzeugung diene und die Oxydationsprocesse nur im Blute vor sich gehen. Selbst J. R. Meyer war der Ansicht, dass die Respiration zunächst immer nur Wärme erzeuge, die sich im Muskel in Bewegung umsetze, und dass das Blut der eigentliche Herd der organischen Verbrennungsprocesse sei. Ich habe zuerst [1]) mit zwingenden Gründen darauf hingewiesen, dass der eigentliche Herd der respiratorischen Processe nicht das Blut, sondern die Gewebe des Körpers, vor Allem aber die Muskeln sind, dass der in den Lungen aufgenommene Sauerstoff in den Körpercapillaren wieder frei werde, als gelöstes Gas in das Gewebe der einzelnen Organe eintrete und somit jedes einzelne Organ auf Kosten dieses freien Sauerstoffs selbstständig athme. Erst durch diese Athmung werden die einzelnen Organe in den Stand gesetzt, zu wachsen, zu funktioniren, Secrete zu liefern und die ihnen eigenthümlichen lebendigen Kräfte, z. B. Muskel-, Nervenkraft u. s. w., zu entwickeln [2]).

So besitzen denn nicht nur die Organismen im Allgemeinen, sondern jedes ihrer Organe insbesondere, ja jede einzelne Zelle, die Fähigkeit, Sauerstoff zu aktiviren, oder sie enthalten vielmehr Substanzen, denen diese Eigenschaft zukommt. Das Problem der Sauerstoffaktivirung ist demnach in hohem Grade bedeutsam nicht minder für die Physiologie, wie für die Chemie selbst.

Auch ausserhalb der Organismen kommen Fälle der Aktivirung des Sauerstoffs vor. So wird er u. A. bekanntlich durch Platin oder Phosphor in hohem Grade erregt. In Gegenwart des fein zertheilten Platins oxydirt er schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher er für sich allein gegen Wasserstoff und Alkohol durchaus indifferent

---

[1]) Moritz Traube: Ueber die Beziehung der Respiration zur Muskelthätigkeit und die Bedeutung der Respiration überhaupt. Arch f. pathol. Anat. (1861), XXI, 386 und XXIII, 196 u. 202.

[2]) Diese Auffassung der respiratorischen Processe, die, wie ich in der genannten Abhandlung nachwies, mit den bis jetzt bekannten Thatsachen in vollster Uebereinstimmung steht, ist gegenwärtig wohl allgemein als richtig anerkannt. Aber, obgleich diese Lehre eine der Grundlagen der neueren Physiologie geworden ist, finde ich doch nirgend erwähnt, dass sie von mir herrührt und ausführlich begründet wurde.

ist, diese Körper in sehr energischer Weise. Aber, obgleich die Erscheinungen in der leblosen Natur der experimentellen Forschung weit leichter zugänglich sind, als die verwickelteren Phänomene des Lebens, ist es bis jetzt nicht gelungen, eine durchgreifende Theorie des Vorgangs experimentell zu begründen. Man hat verschiedene Hypothesen aufgestellt, theils über die Aktivirung des Sauerstoffs in der leblosen Natur, theils auch in den Organismen.

De la Rive erklärte die Wirkung des Platins auf ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoffgas durch abwechselnde Oxydation und Reduktion des Metalls.

Liebig[1]) nahm an, dass ein in Oxydation begriffener Körper diese chemische Bewegung auf neben ihm befindliche, gegen Sauerstoff an sich indifferente Körper übertragen könne.

Schönbein[2]), dessen unermüdlicher Forschung überaus zahlreiche hierher gehörige Beobachtungen zu verdanken sind, war der Ansicht, dass jeder Körper, der sich mit Sauerstoff verbindet, dieses Gas vorher allemal in zwei Modifikationen umwandelt, zur Hälfte in das überaus aktive Ozon, zur anderen Hälfte in das mehr passive Antozon. Mit dem ersteren verbindet sich der oxydable Körper meist sofort selbst, während das letztere bei Gegenwart von Wasser an dieses tritt und Wasserstoffhyperoxyd bildet. Körper, die ozonartigen Sauerstoff enthalten, nennt er Ozonide, z. B. die Uebermangansäure, das Blei-, das Manganhyperoxyd u. s. w., Antozonide solche Körper, die, wie Baryum- oder Wasserstoffhyperoxyd das weniger aktive Antozon enthalten. Kommt ein Ozonid, wie Uebermangansäure, mit einem Antozonid, z. B. Wasserstoffhyperoxyd, zusammen, so treten die in ihnen enthaltenen gegensätzlichen Sauerstoffmodifikationen zu gewöhnlichem Sauerstoff zusammen. Manchem Körper, wie dem Platin, den Eisenoxydulsalzen u. s. w., schreibt er die Fähigkeit zu, Antozon in Ozon zu verwandeln.

Nachdem Wöhler[3]) den wichtigen Nachweis geführt hatte, dass Braunstein und Wasserstoffhyperoxyd bei Gegenwart von Mineralsäuren sich gegenseitig reduziren, indem sie gleichviel Sauerstoff abgeben, erklärte Brodie[4]), auf noch weitere eigene Versuche gestützt, dergleichen chemische Vorgänge durch die Annahme, dass das Sauerstoffmolekül aus zwei entgegengesetzt polarisirten Atomen bestehe, und

---

[1]) Thierchemie, 3. Auflage, 1846, S. 32.

[2]) Verh. Basl. naturw. Ges., 1858, N. F. II, 113.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 1854, 91, 126.

[4]) Chem. Centralbl. 1863, S. 77 (aus Proc. Roy. Soc. 1861, 11, 442) und Chem. Centralbl. 1864, S. 711 (aus Journ. chem. Soc. 1863, Ser. II, 1, 316).

dass, wenn zwei mit solch' entgegengesetzt polarisirten Atomen versehene Körper zusammentreffen, durch Vereinigung dieser Atome wieder passiver Sauerstoff entsteht.

Loew[1]) schloss aus seinen Versuchen mit Terpentinöl, dass dasselbe die Fähigkeit besitze, das Sauerstoffmolekül zu spalten, und dass es neben passivem Sauerstoff (OO) noch zwei aktive Arten Sauerstoff gebe, Ozon (O_2 + O) und freie Sauerstoffatome (O).

Fudakowski[2]) schliesst sich auf Grund seiner Versuche mit Benzin dieser Ansicht an.

Nach Hoppe-Seyler[3]) vermag Wasserstoff *in statu nascendi* das Molekül des Sauerstoffs zu spalten, indem er ein Atom desselben an sich reisst, das andere aber als aktiven mit höchst energischem Oxydationsvermögen begabten Sauerstoff in Freiheit setzt. Nach der Ansicht desselben Forschers hat der Lebensprocess im Thierleib Aehnlichkeit mit einer unter Wasserstoffentwickelung vor sich gehenden Fäulniss, und Wasserstoff *in statu nascendi* ist es, der den in der Athmung aufgenommenen Sauerstoff in der obigen Weise energisch aktivirt.

Noch habe ich eine Hypothese zu erwähnen, die ich in einer selbstständig erschienenen Abhandlung[4]) niedergelegt habe. Nach dieser Hypothese wird die Aktivirung des Sauerstoffs durch Sauerstoffüberträger bewirkt. Es sind dies solche Körper, die, wie das Platin nach der Erklärung von De la Rive, die Fähigkeit besitzen, den aufgenommenen Sauerstoff leicht an andere Körper abzugeben, und dann sofort wieder neuen Sauerstoff aufzunehmen. Dieser Vorgang ist sehr deutlich zu beobachten, wenn der Sauerstoffüberträger im oxydirten Zustand gefärbt, im reduzirten farblos ist.

Die ammoniakalischen Lösungen von Kupfersalzen, Indigocarmin z. B. werden durch manche Körper, wie Traubenzucker, leicht desoxydirt und farblos, nehmen aber, mit Sauerstoff in Berührung, solchen unter Wiedererlangung ihrer früheren Farbe und Zusammensetzung von Neuem auf, um ihn sofort wieder an den Traubenzucker abzugeben. Dieser Process der abwechselnden Reduktion und Oxydation geht so lange weiter, bis aller Traubenzucker oxydirt ist, während der Sauerstoffüberträger selbst (z. B. die ammoniakalische Kupferlösung) zu Ende des Versuchs chemisch unverändert erscheint. So vermögen geringe Mengen von Sauerstoffüberträgern, in scheinbar katalytischer Wirkung, die Oxydation grosser Mengen solcher Körper zu vermitteln, die für sich allein freien Sauerstoff nicht aufnehmen. Ich

---

[1]) Zeitschr. Chem. (2) VI, 609. Chem. Centralbl. 1870, S. 821.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 1873, S. 108.
[3]) Physiol. Chem. 1881, S. 126.
[4]) Moritz Traube, Theorie der Fermentwirkungen, Berlin, Dümmler 1858.

nahm ferner an, dass die Activirung des Sauerstoffs in den Organismen durch derartige Ueberträger bewirkt werde, die ich als Oxydationsfermente bezeichnete, und deren es aller Warscheinlichkeit nach zahlreiche und verschiedene in den Organismen giebt[1]).

Es wird im Laufe der folgenden Abhandlungen erörtert werden, in wieweit die eine oder andere der Hypothesen mit den vorhandenen und neu gefundenen Thatsachen in Uebereinstimmung steht, ob überhaupt alle Erscheinungen der Sauerstofferregung auf ein und derselben Ursache beruhen.

Erste Abhandlung.

Ueber die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei Oxydationsprozessen, seine Structur und seine Reaktionen.

1. Schönbein hat nachgewiesen, dass bei sehr zahlreichen Oxydationsvorgängen Wasserstoffhyperoxyd entsteht. Fast alle unedlen Schwermetalle, Zink, Blei, Cadmium u. s. w., ferner autoxydable[2]) organische Substanzen, wie Gerbsäure, Pyrogallussäure, Hämatoxylin u. s. w. erzeugen, (letztere namentlich in alkalischer Lösung) indem sie sich bei Gegenwart von freiem Sauerstoff und Wasser oxydiren, gleichzeitig Wasserstoffhyperoxyd. Wie bereits erwähnt, wird hierbei nach Schönbein's Ansicht der Sauerstoff in zwei active Modifikationen umgewandelt, in Ozon und Antozon, von denen letzteres das Wasser zu Hyperoxyd oxydirt.

Später nahmen verschiedene Forscher an, dass die Sauerstoffmoleküle bei Oxydationsprozessen in aktive Atome gespalten werden, von denen ein Theil sich mit dem Wasser zu Hyperoxyd vereinigt. Ueberhaupt galt dieses Hyperoxyd, wie schon bei seiner Entdeckung durch Thenard, immer für ein Oxydationsproduct des Wassers, wie man denn das Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd bei irgend welchen chemischen Processen für einen Beweis von der gleichzeitigen Anwesenheit activen Sauerstoffs ansah. Im Zusammenhang damit gilt das eine der Sauerstoffatome des Hyperoxyds für schwächer gebunden, als das andere.

Ich unterzog die Hypothese von der Oxydation des Wassers durch aktive Sauerstoffatome einer experimentellen Prüfung.

---

[1]) U. A. ist die contractile Substanz des Muskels (das Myosin), wie ich später zeigte, ein solcher Sauerstoffüberträger (Oxydationsferment) (Moritz Traube, die Beziehung der Respiration u. s. w.) Virch. Arch. p. 21. 404.

[2]) Autoxydable Körper nenne ich solche, die auch durch freien passiven Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur oxydirbar sind.

2. Würde bei der Oxydation des Zinks durch Schütteln mit Sauerstoff (Luft) und Wasser aktiver Sauerstoff erzeugt, so müsste ein gleichzeitig anwesender oxydabler Körper, wie z. B. Indigoschwefelsäure, ebenfalls rasch oxydirt werden. Dies ist indessen nicht der Fall, weder wenn man reines Wasser, noch, wenn man sehr verdünnte Schwefelsäure anwendet, obgleich sich in beiden Fällen reichlich Wasserstoffhyperoxyd bildet. Bei Anwendung von reinem Wasser scheidet sich beim Schütteln mit Luft, wie gewöhnlich, Zinkhydroxyd aus, das den Farbstoff ausfällt. Setzt man nach der Hand Säure hinzu, so ist die Flüssigkeit so klar und blau, wie vorher. In etwas stärker angesäuertem Wasser, wird der Farbstoff auch bei heftigem Schütteln und innigster Berührung mit Sauerstoff nicht nur nicht oxydirt, sondern durch den sich entwickelnden Wasserstoff sogar reducirt. Vom Zink abgegossen, wird die Lösung wieder blau.

Wäre beim Schütteln mit Luft auch nur etwas aktiver Sauerstoff entstanden, so müsste die Indigschwefelsäure oxydirt worden sein, denn der Farbstoff, einmal in dieser Weise zerstört, kann durch Reduktion mittelst Wasserstoff nicht wieder restituirt werden. Eine überaus schwache Abnahme der Blaufärbung findet allerdings bei sehr langem Schütteln statt, rührt aber offenbar von einer schwachen Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds selbst her, die überdies, wie controlirende Versuche feststellten, durch das während des Vorgangs sich bildende Zinksulfat etwas verstärkt wird.

Ferner: Kupfer, mit ziemlich starker Schwefelsäure (1 Gewichtstheil auf 5 Gewichtstheile Wasser) und Luft geschüttelt, giebt schon nach wenigen Minuten intensive Reaktion auf Wasserstoffhyperoxyd. Ist Indigcarmin dabei anwesend, so bleibt es auch nach langem Schüttteln unversehrt, während die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd ungestört stattfindet. Also auch hier kein aktiver Sauerstoff anwesend.

Ferner: Wie ich gefunden habe, entsteht Wasserstoffhyperoxyd auch dann, wenn man Zink mit Luft und verdünntem Ammoniak allein, oder mit einer verdünnten Mischung von Ammoniak und Natron (10 Volumen Wasser auf 1 Volumen Ammoniakflüssigkeit und 1 Volumen Natronlauge) schüttelt. Träte hier aktiver Sauerstoff auf, so müsste sich das Ammoniak zu Nitrit oder Nitrat oxydiren. Aber auch nach langem Schütteln mit Luft war neben reichlichem Wasserstoffhyperoxyd keine Spur einer höheren Oxydationsstufe des Stickstoffs nachzuweisen, demnach auch kein aktiver Sauerstoff vorhanden.

3. Da bei Autoxydationsprocessen anwesende oxydable Körper keinen Sauerstoff aufnehmen, kam ich auf die Vermuthung, ob nicht etwa im Gegentheil anwesende reducirbare Körper, wie Salpeter, sogar Sauerstoff abgeben.

Zunächst wurde das Verhalten des Salpeters bei Ausschluss der Luft genau festgestellt:

Reines Zink reducirt, wie ich gefunden habe, bei gewöhnlicher Temperatur und Ausschluss von Sauerstoff neutrale Salpeterlösung sehr rasch bis zu Nitrit. Ammoniak tritt nur spurweis auf. Das Zink geht in Hydroxyd über unter Trübung der Flüssigkeit. Lässt man ein Fläschchen von circa 50 ccm Inhalt mit sehr viel reinem granulirten Zink und Wasser, dem man 2—3 Tropfen 10 pCt. Salpeterlösung zugefügt hat, völlig gefüllt stehen, so ist das Nitrat schon in wenigen Stunden in Nitrit umgewandelt, aber auch nach mehreren Wochen noch nicht völlig zu Ammoniak reducirt. Es ist dann immer noch Nitrit nachzuweisen.

In saurer und alkalischer Lösung geht die Reduktion bekanntlich rasch bis zur Ammoniakbildung, und zwar in saurer rascher, als in alkalischer. Die Reduktion zu Ammoniak hält offenbar gleichen Schritt mit der Wasserstoffentwickelung. Das reinste von mir angewandte Zink, das in gut verschlossenen, mit reinem Wasser völlig gefüllten Fläschchen keine Spur von Wasserstoff entwickelte, erzeugte mit neutralem Salpeter neben Nitrit nur sehr geringe Mengen von Ammoniak, die aller Wahrscheinlichkeit nach von einer dennoch vorhandenen äusserst geringen Verunreinigung des Zinks herrührten, denn unreines Zink, das schon mit reinem Wasser (in gefüllten, geschlossenen Fläschchen) deutlich Wasserstoffbläschen entwickelte, erzeugte mit neutralem Salpeter neben Nitrit viel mehr Ammoniak.

Nachdem das Verhalten des Zinks bei Ausschluss von Sauerstoff gegen Salpeterlösung festgestellt war, wurde sein Verhalten gegen diese Lösung bei Anwesenheit von Sauerstoff geprüft. In allen Fällen ging auch beim heftigsten Schütteln mit Luft und selbst bei Anwendung sehr geringer Mengen von Zink, so dass für überreiche Anwesenheit von Sauerstoff gesorgt war, die Reduktion des Salpeters mit derselben Energie vor sich, wie bei Ausschluss der Luft. Um jedes Stagniren der Salpeterlösung in Höhlungen, wie sie sich bei unregelmässig geformtem, granulirtem Zink vorfinden und die den Sauerstoffzutritt hätten erschweren können, zu vermeiden, wurden kleine, längliche, glatte Zinkcylinder zu den Versuchen genommen.

In neutralen Lösungen trat neben den Reduktionsprodukten des Salpeters (Nitrit und etwas Ammoniak) stets auch Wasserstoffhyperoxyd auf und zwar eben so reichlich, wie in reinem Wasser; alkalische Lösungen (mit verdünntem Natron) zeigen dasselbe Verhalten, nur neben Wasserstoffhyperoxyd und Nitrit etwas mehr Ammoniak.

Besonders charakteristisch ist der Vorgang in saurer Lösung. Schüttelt man einige Gramme Zink mit 20 ccm Wasser, dem man 1 Tropfen einer 10 procentigen Salpeterlösung und 2 bis 3 Tropfen

fünffach verdünnter Schwefelsäure zugesetzt hat, sehr lebhaft mit Luft, bis die Lösung (in etwa 10 Minuten) neutral geworden, so hat sich reichlich Ammoniak, Nitrit und Wasserstoffhyperoxyd gebildet. (So lange die Lösung sauer ist, kann man letzteres nicht nachweisen, weil es, wie ich durch controlirende Versuche feststellte, von freier salpetriger Säure sofort zerstört wird).

Es kann also bei Autoxydationsprocessen Ammoniak um so weniger zu Nitrit oder Nitrat oxydirt werden, als bei derartigen chemischen Vorgängen umgekehrt eine Reduktion der letzteren eintritt.

4. Aus den Versuchen sub 3 und 4 ergiebt sich: a) die Moleküle des Sauerstoffs werden durch Einwirkung des Zinks bei Gegenwart von Wasser nicht activirt; es entsteht unter diesen Umständen weder Ozon noch activer Sauerstoff überhaupt, da anwesende leicht oxydable Körper unverändert bleiben. b) Die bisher geltende Annahme, das bei Oxydationsprocessen so häufig auftretende Wasserstoffhyperoxyd werde durch Oxydation des Wassers erzeugt, ist experimentell widerlegt. Wasser widersteht den kräftigsten Oxydationsmitteln, dem Ozon und der Uebermangansäure, und es ist unstatthaft anzunehmen, dass es gerade nur unter solchen Bedingungen oxydirt werde, wo so leicht oxydirbare Körper, wie Indigschwefelsäure und Ammoniak intact bleiben und sogar gleichzeitig energische Reduktionsprocesse ungehindert vor sich gehen können.

5. Die vorhandenen Hypothesen über die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds waren widerlegt. Es musste eine neue Erklärungsweise gesucht werden und so gelangte ich denn endlich zu folgender Theorie der Autoxydationsprocesse und der mit denselben verknüpften Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd.

Das bei Oxydationsprocessen so häufig auftretende Wasserstoffhyperoxyd entsteht einfach durch einen Reduktionsvorgang. Nicht die Moleküle des **Sauerstoffs** werden gespalten, sondern die vielleichter zerlegbaren des **Wassers.** Dass die letzteren leichter spaltbar sind, als die ersteren, geht schon daraus hervor, dass die Metalle der Alkalien, die bei gewöhnlicher Temperatur gegen trocknen Sauerstoff indifferent sind, — Kalium und Natrium behalten darin ihren Metallglanz — Wasser leicht zersetzen. Reines metallisches Zink vermag zwar für sich allein weder die Sauerstoff- noch die Wassermoleküle (bei Ausschluss der Luft entwickelt reines Zink keine Spur von Gas) zu spalten, aber es vermag den letzteren Sauerstoff zu entziehen, wenn es durch eine in entgegengesetzter Richtung wirkende Affinität unterstützt wird, nämlich durch die Affinität der Sauerstoffmoleküle zum Wasserstoff des

Wassers. Es entsteht dann durch Spaltung von Wassermolekülen einerseits Zinkhydroxyd, andrerseits Wasserstoffhyperoxyd:

1) $$Zn + O\begin{vmatrix} H & O \\ & + \\ H & O \end{vmatrix} = ZnO + \begin{matrix} H\cdots O \\ \vdots \\ H\cdots O \end{matrix}$$

2) $$ZnO + H_2O = Zn(OH)_2.$$

Das Wasserstoffhyperoxyd entsteht hier, indem Sauerstoff, ohne in Atome gespalten zu werden, als Molekül mit 2 Atomen Wasserstoff in Verbindung tritt, und ist, wenn man es in Analogie mit anderen durch Reduktion, d. h. Wasserstoffaufnahme, entstandenen Körpern so nennen will — reducirter Sauerstoff. — Sein Molekül ist, in Uebereinstimmung mit der einzig möglichen Strukturformel, völlig symmetrisch gebaut und seine beiden Sauerstoffatome in gleicher Weise und gleichem Grade gebunden.

Man könnte übrigens — und wohl zutreffender — annehmen, dass bei der gleichzeitigen Aktion von Zink, Sauerstoff und Wasser 2 Moleküle des letzteren in 2 Hydroxylgruppen und 2 Restatome Wasser zerlegt werden nach folgender Gleichung:

$$Zn + \begin{matrix} OHH \\ OHH \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \vdots \\ O \end{matrix} = Zn\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} H\cdots O \\ \vdots \\ H\cdots O \end{matrix}$$

Wie aus obigen Gleichungen hervorgeht, muss auf 1 Molekül Metallhydroxyd immer gleichzeitig 1 Molekül Wasserstoffhyperoxyd entstehen. Schönbein hat in der That dies quantitative Verhältniss bei Einwirkung des Bleis auf Sauerstoff und verdünnte Schwefelsäure konstatirt; aber nur für den Anfang der Reaktion. Sobald das Schütteln mit Luft fortgesetzt wird, nimmt die Menge des Bleihydroxyds fortwährend zu, nicht aber die des Wasserstoffhyperoxyds. Das Gleiche findet bei Anwendung anderer unedler Metalle, z. B. des Zinks, statt, weil nämlich, wenn das Wasserstoffhyperoxyd in gewisser Menge entstanden ist, es von da ab durch das Zink selbst in zwei Hydroxylgruppen gespalten wird[1]), die sich mit demselben vereinigen:

$$Zn + H_2O_2 = Zn\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

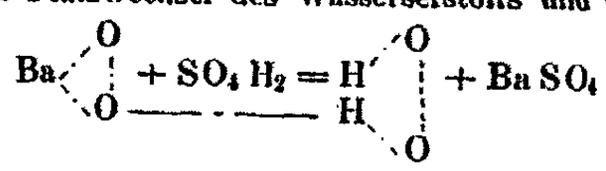
Der Vorgang der Oxydation des Zinks bei Gegenwart von Sauerstoff und Wasser besteht hiernach aus zwei auf einander folgenden Phasen: 1) aus der Bildung von Zinkhydroxyd und Wasserstoffhyper-

[1]) Man kann sich von diesem Zersetzungsvorgang sehr leicht durch den Versuch überzeugen. Schüttelt man Zink mit Wasser zuerst bei Zutritt, dann bei Ausschluss von Luft, so ist das anfänglich entstandene Hyperoxyd schon nach wenigen Minuten wieder zersetzt, während es sich, sofort von Zink abgegossen, in dem verdünnten Zustand tagelang unzersetzt erhält.

oxyd, 2) aus der Reduktion des letzteren unter erneuter Bildung von Zinkhydroxyd.

Erst in diesem zweiten Stadium wird das Sauerstoffmolekül völlig gespalten und der Process endet der Hauptsache nach mit einer Oxydation des Zinks. Die wichtige intermediäre Bildung des Wasserstoffhyperoxyd wird fast völlig verschleiert, indem zuletzt nur minimale Mengen desselben gegenüber unbegrenzten Mengen von Zinkhydroxyd erscheinen. Man darf annehmen, dass überall, wo die Autoxydation eines Körpers unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd vor sich geht — und dies ist bei fast allen Autoxydationen in Gegenwart von Wasser der Fall — der Process in derselben Weise, wie bei dem Zink, verläuft, dass also die räthselhafte Fähigkeit mancher Körper, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Wasser mit passivem Sauerstoff zu vereinigen (ihre Autoxydation) fast allemal auf ihrer Eigenschaft beruht, mit Beihilfe von Sauerstoffmolekülen Wasser zu zersetzen[1]).

6. Auch die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds bei Einwirkung von Säuren auf die Hyperoxyde der Erdmetalle erfolgt nicht durch Oxydation des Wassers, denn diese Hyperoxyde sind ebenfalls als Verbindungen der Erdmetalle mit 1 Molekül Sauerstoff zu betrachten, und Wasserstoffhyperoxyd entsteht bei jener Reaktion durch einfachen Platzwechsel des Wasserserstoffs und des Metalls.



In den nachstehenden Paragraphen gebe ich eine weitere Erörterung der Theorie mit ergänzenden Versuchen:

7. Zink und andere autoxydable Substanzen vereinigen sich nach der gegebenen Theorie nicht direkt mit Sauerstoffgas, sondern eignen sich denselben durch Reduktion des Wassers bei Gegenwart von Sauerstoffmolekülen an. Ist kein Wasser zugegen, so sind sie, wie bereits erwähnt, gegen Sauerstoffgas indifferent. Dass das Wasser bei der Oxydation nicht eine passive, mechanische Wirkung, etwa durch seine physikalische Beschaffenheit als flüssiger Körper ausübt, sondern selbst aktiv chemisch eingreift, geht auch daraus hervor, dass, wie ich gefunden habe, Zink mit absolutem Alkohol und Sauerstoff geschüttelt, weder oxydirt wird, noch Wasserstoffhyperoxyd erzeugt.

---

[1]) Weshalb der Phosphor allein sich anders verhält, wie die anderen autoxydablen Körper, und wirklich activen Sauerstoff (Ozon) erzeugt, soll in der dritten Abhandlung erörtert werden.

8. Es giebt Körper, wie Stickoxyd und viele metallorganischen Verbindungen, die sich auch in trocknem Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydiren. Hier findet unzweifelhaft eine Spaltung der Sauerstoffmoleküle statt und zwar in der Weise, dass jedes Molekül des oxydablen Körpers je ein Atom Sauerstoff aufnimmt. Es ist hier offenbar die Affinität dieser Körper zu den Sauerstoffatomen grösser, als die der letzteren zu einander. In hoher Temperatur spalten selbst solche Körper die Moleküle trocknen Sauerstoffgases, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nur unter Mitwirkung des Wassers oxydiren, wie z. B. die meisten unedlen Metalle.

Es ist indess nicht unwahrscheinlich, dass selbst solche Körper, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur direkt mit trocknem Sauerstoff unter Spaltung seines Moleküls vereinigen können, bei Gegenwart von Wasser dasselbe, als leichter zerlegbar, in der früher auseinander gesetzten Weise unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd spalten.

9. Die von mir gegebene Theorie der Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds durch einen Reduktionsvorgang ist geeignet, auch meine Beobachtungen über die Reduktion neutraler Salpeterlösung durch Zink (oder Blei) zu erklären. Zink allein reducirt Wasser nicht, aber es kann die Zerlegung desselben bei Gegenwart von gebundenem Sauerstoff im Salpeter ebenso bewirken, wie bei Gegenwart von freiem Sauerstoff.

$$Zn + \begin{matrix} OHH \\ OHH \end{matrix} + O \,.\, NO_2\,K = Zn \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + H_2\,O + NO_2\,K.$$

Der Vorgang ist demnach fast der nämliche, wie bei der Einwirkung von Zink auf Wasser und freien Sauerstoff, nur mit dem einzigen Unterschied, dass bei Anwesenheit von Salpeter statt Wasserstoffhyperoxyd 1 Molekül Wasser entsteht.

Aber nur das eine Atom Sauerstoff im Salpeter ist im Stande, die reducirende Wirkung des Zinks bis zur Zerlegung des Wassers zu steigern. Zink (auch Blei) sind gegen eine Nitritlösung indifferent, offenbar deshalb, weil in neutraler Lösung die Sauerstoffatome der salpetrigen Säure fester gebunden sind, mithin eine geringere Affinitätswirkung nach aussen hin ausüben, als das dritte Atom in der Salpetersäure [1]).

Man könnte solche Reduktionen, wie die der neutralen Salpeterlösung durch Zink oder Blei, als Wirkungen nascirenden Wasserstoffs ansehen wollen, dies wäre aber irrthümlich, denn unter nascirendem Wasserstoff kann man füglich nur solchen verstehen, der

[1]) Diese Annahme wird durch das Verhalten des Salpeters in der Hitze bestätigt. Kaliumnitrit verträgt, ohne Zersetzung zu erleiden, einen höheren Hitzegrad als Nitrat.

sich bei Abwesenheit reducirbarer Stoffe frei als Gas entwickelt. Durch Zink oder Blei wird aber aus reinem Wasser kein Wasserstoff frei gemacht, er wird erst durch die Mitwirkung eines Sauerstoffatoms im Nitrat aus dem Wasser ausgelöst. Wäre bei der Reduktion des Salpeters durch Zink oder Blei nascirender Wasserstoff im Spiel, so könnte man nicht begreifen, weshalb diese Metalle nicht auch Nitrit reduciren, was ja nascirender Wasserstoff bekanntlich mit Leichtigkeit vermag [1]).

Einen ähnlichen Irrthum begeht man, (es sei das beiläufig erwähnt,) wenn man, wie üblich, die Entwicklung von Stickoxyd bei Einwirkung von Kupfer auf Salpetersäure auf eine Reduktion durch nascirenden Wasserstoff zurückführt. Da Kupfer mit keiner Säure, nicht einmal mit Schwefelsäure, Wasserstoff entwickelt, so ist dies auch nicht bei seiner Einwirkung auf die schwächere Salpetersäure vorauszusetzen. Es muss auch hier eine Zerlegung des Wassers durch zwei entgegengesetzte Affinitäten angenommen werden, durch die Affinität des Kupfers zum Hydroxyl und des Sauerstoffs der Salpetersäure zum Wasserstoff des Wassers.

1) $2\,NO_3H + 3\,Cu + 2\,H_2O = 2\,NO + 3\,Cu(OH)_2$
2) $3\,Cu(OH)2 + 6\,NO_3H = 3\,Cu(NO_3)2 + 6\,H_2O.$

10. Das Zink wirkt also selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff immer nur reducirend. Seine Reaktion auf Salpeterlösung bei Schütteln mit Luft (vergl. § 3) erklärt sich nunmehr sehr einfach. Es gehen hier 3 Reduktionsprocesse ungehindert neben einander vor sich. In dem einen werden die Sauerstoffmoleküle zu Wasserstoffhyperoxyd, in dem anderen der Salpeter zu Nitrit, in dem dritten auch das Wasserstoffhyperoxyd reducirt.

11. Die neue Theorie beruht auf der Voraussetzung, dass die Körper, die bei ihrer Autoxydation Wasserstoffhyperoxyd erzeugen, auch ein gewisses Reduktionsvermögen besitzen müssen, da ja dieses Hyperoxyd durch ihre reducirende Wirkung entsteht. Die von mir bis jetzt darüber angestellten Versuche bestätigen diese Voraussetzung. Zink und Blei reduciren in neutraler Lösung Nitrate zu Nitriten und entfärben Indigcarmin. Kupfer, das, mit neutralem Wasser und Sauerstoff geschüttelt, kein Wasserstoffhyperoxyd erzeugt, sich überhaupt dabei nicht oxydirt, vermag neutrale Salpeterlösung nicht zu reduciren. Dieses Metall oxydirt sich aber beim Schütteln mit

---

[1]) Beiläufig bemerkt, kann die Reaktion auf Nitrate in manchen Fällen einen Schluss auf die Reinheit von Metallen gestatten. Die reinsten Sorten Zink, die ich unter Händen hatte, gaben, wie erwähnt, mit neutralem Salpeter ausser Nitrit immer auch Spuren von Ammoniak und um so geringere, je reiner das Zink. Reines Blei erzeugte nur Nitrit ohne eine Spur von Ammoniak.

Sauerstoff und fünffach verdünnter Schwefelsäure sehr leicht unter reichlicher Bildung von Wasserstoffhyperoxyd. Diesem Verhalten entsprechend, zeigt es, mit dieser Säure übergossen (bei Ausschluss der Luft), starkes Reduktionsvermögen gegenüber anwesender Indigschwefelsäure oder schwefelsaurem Eisenoxyd.

Nach meinen Beobachtungen erzeugt eine schwach salzsaure Lösung von Kupferchlorür beim Schütteln mit Luft, indem sie sich bläut, gleichzeitig auch reichlich Wasserstoffhyperoxyd. Bei Ausschluss der Luft vermag sie zwar nicht Indigcarmin, aber doch Eisenoxydsalze zu reduciren. Ihr Reduktionsvermögen ist also schwächer, als das des metallischen Kupfers. Mit Alkali übersättigte Pyrogallussäure, die nach Schönbein bei ihrer Autoxydation Wasserstoffhyperoxyd erzeugt, vermag, wie ich gefunden habe, bei Ausschluss der Luft sowohl fein gepulverten Indigo zu reduciren, als auch Kaliumnitrat in Nitrit überzuführen. (Die salpetrige Säure wurde durch Destillation mit überschüssiger Essigsäure nachgewiesen.)

Während also diese Versuche die obige Folgerung aus der Theorie bestätigen, zeigen sie gleichzeitig, dass das Reduktionsvermögen der Körper, die bei ihrer Autoxydation Wasserstoffhyperoxyd erzeugen, doch nur ein geringes zu sein braucht, wie das Verhalten der schwach sauren Kupferchorürlösung erweist[1]). Man darf daraus weiter schliessen, dass die Verwandtschaft der Sauerstoffmoleküle zum Wasserstoff des Wassers eine nicht unerhebliche ist, denn je geringer die Verwandtschaft des reducirenden Körpers zum Sauerstoff (oder Hydroxyl) des Wassers ist, desto stärker muss die entgegengesetzte Affinität des Sauerstoffmoleküls zum Wasserstoff des Wassers sein, um die Zerlegung des letzteren zu bewirken.

Diejenigen Körper, die zur Reduktion des Wassers nicht der Beihilfe von Sauerstoffmolekülen bedürfen, wie z. B. die Alkalimetalle, und direkt Wasserstoff frei machen, überhaupt nascirender Wasserstoff selbst, erzeugen, wie ich in der zweiten Abhandlung zeigen werde, bei Gegenwart von Sauerstoff kein Wasserstoffhyperoxyd.

12. Die auffallenden Reaktionen des Wasserstoffhyperoxyds, die der Gegenstand überaus zahlreicher Versuche und Hypothesen gewesen sind, erklären sich, der neuen Theorie nach, aus seiner zwitterhaften Natur. Es wirkt bald oxydirend, bald reducirend, bald in beiderlei Weise gleichzeitig, — oxydirend durch sein Sauerstoffmolekül, dessen Atome nur mehr durch eine Verwandschaftseinheit aneinander gebunden sind, das überdies nicht mehr gasförmig, sondern condensirt ist; reducirend dagegen durch seine Wasserstoffatome. Es

[1]) Bei der Autoxydation schwach reducirender Körper, wie Kupfer oder Kupferchlorür, scheint eine relativ grössere Menge von Wasserstoffhyperoxyd zu entstehen, weil es dann weniger leicht reducirt wird.

oxydirt Arsen, arsenige Säure, Schwefel, schweflige Säure u. s. w., es reducirt alle leicht desoxydirbaren Körper, Uebermangansäure, Chromsäure, Silberoxyd, Ozon u. s. w. Man nahm bisher allgemein an, dass beim Zusammentreffen von Wasserstoffhyperoxyd mit solchen Körpern, die leicht Sauerstoff abgeben, nicht blos die letzteren, sondern auch das erstere reducirt werde. In Wirklichkeit aber werden nur die letzteren Körper reducirt, das Wasserstoffhyperoxyd dagegen, oder vielmehr seine Wasserstoffatome, werden oxydirt, und sein Sauerstoffmolekül in Freiheit gesetzt; das Sauerstoffgas stammt also mit einer einzigen, bald zu erörternden Ausnahme allemal aus dem Wasserstoffhyperoxyd allein.

So geht beispielsweise die Reaktion des Chlor auf H_2O_2 nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$2Cl + H_2O_2 = 2ClH + O_2$$

Uebermangansaures Kalium, dass in saurer Lösung 5 Atome Sauerstoff disponibel hat, oxydirt bei Anwesenheit von Schwefelsäure den Wasserstoff von 5 Molekülen Wasserstoffhyperoxyd und setzt 5 Moleküle Sauerstoff in Freiheit.

$$Mn_2O_7 . K_2O + 5H_2O_2 = 2MnO + K_2O + 5H_2O + 5O_2.$$

Nur beim Zusammentreffen des Wasserstoffhyperoxyds mit Ozon wird aus beiden Körpern je 1 Molekül Sauerstoff frei.

$$O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2O_2$$

Die sogenannten katalytischen Zersetzungen des Wasserstoffhyperoxyds erklären sich durch unmittelbar aufeinander folgende Oxydationen und Reduktionen, oder umgekehrt. So z. B. bildet basisch essigsaures Blei mit H_2O_2 zunächst Bleihyperoxyd, das dann von H_2O_2 wieder reducirt wird. Ist Salpetersäure zugegen, so folgen die beiden Reaktionen so rasch aufeinander, dass die Zwischenbildung von Bleihyperoxyd scheinbar unterbleibt und sofort Sauerstoff frei wird.[1]) Auch die Edelmetalle werden wohl unzweifelhaft durch H_2O_2 zuerst oxydirt, um dann den aufgenommenen Sauerstoff an weitere Mengen Wasserstoffhyperoxyd wieder abzugeben und dessen Sauerstoffmoleküle in Freiheit zu setzen.

$$Pt + 2H_2O_2 = PtO_2 + 2H_2O$$
$$PtO_2 + 2H_2O_2 = Pt + 2H_2O + 2O_2$$

Nach Schöne's[2]) ausgezeichneten Versuchen katalysiren auch Mangan- und Bleihyperoxyd in neutraler Flüssigkeit das Wasserstoffhyperoxyd vollständig zu Wasser und Sauerstoff, ohne dabei, wie man früher annahm, Sauerstoff zu verlieren oder sich überhaupt zu verändern. Der Vorgang ist hier offenbar folgender: Es tritt hier zuerst

---

[1]) Schönbein, Verh. Bas. nat. Ges. N. F. 3, 336.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 1879, 186, 70.

Reduktion der Metallhyperoxyde ein, die dann durch Oxydation wieder restituirt werden.

$$PbO_2 + H_2O_2 = PbO + H_2O + O_2$$
$$PbO + H_2O_2 = PbO_2 + H_2O$$

Die Erklärung wird bestätigt durch die Beobachtung von Schöne, dass sich bei dieser Reaktion auch geringe Mengen von niederen Oxydationsstufen des Bleis und Mangans bilden und etwas mehr Sauerstoff frei wird, als die Rechnung verlangt.

13. Als meine Forschungen bereits bis zu den oben mitgetheilten Resultaten vorgeschritten waren, hatte ich noch keine Kenntniss davon, dass die von mir gegebene Erklärung der reducirenden Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds schon vor einer Reihe von Jahren von Weltzien [1]) ausgesprochen worden war.[2])

Weltzien erklärt die Ansicht, dass H_2O_2 oxydirtes Wasser sei, aus theoretischen Gründen für nicht zulässig und im Widerspruch stehend mit dem thatsächlichen chemischen Verhalten dieser beiden Körper.

»Das Wasser«, meint er, »wird durch Chlor erst bei Siedhitze oder durch Sonnenlicht zerlegt, eine Zerlegung durch Ozon ist nicht bekannt und würde paradox erscheinen. Wasserstoffhyperoxyd aber wird durch Chlor, Brom, Jod und Ozon auf das Leichteste unter Sauerstoffentwickelung zerlegt«.

Er sagt ferner: »Bei dem Vergleich der Einwirkung des Chlors mit der des Ozons auf Wasserstoffhyperoxyd geht für mich zunächst hervor:

1) dass sämmtlicher freiwerdende Sauerstoff aus dem Wasserstoffhyperoxyd kommt:

$$Cl_2 + H_2O_2 = 2HCl + O_2$$
$$O + H_2O_2 = H_2O + O_2.$$

2) dass der Wasserstoff im Wasserstoffhyperoxyd viel weniger fest gebunden ist, wie im Wasser. Deshalb ist es eine mächtig reducirende Substanz«.

Dagegen macht Weltzien nicht den Versuch, die Entstehungsweise des Wasserstoffhyperoxyds bei Oxydationsprocessen zu erklären, obgleich er die dahin gehörigen Beobach-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. (1860) 115, 121 und (1866) 138, 129.

[2]) Ich hatte meine Versuche nur zur Entscheidung der Frage unternommen, ob bei Oxydationsprocessen neben Wasserstoffhyperoxyd auch activer Sauerstoff auftrete, hatte also zunächst keine Veranlassung, mich auch mit der höchst umfangreichen Literatur jenes Hyperoxyds genauer bekannt zu machen. Dies geschah erst nachträglich, nachdem meine Untersuchungen einen scharfen experimentellen Beweis für die Struktur des Wasserstoffhyperoxyds geliefert, mithin auch für dessen Geschichte Bedeutung gewonnen hatten.

tungen Schönbein's kennt. Er vermeidet es, näher auf diese einzugehen, indem er es nicht für erwiesen hält, dass der von Schönbein dafür angesehene Körper auch wirklich Wasserstoffhyperoxyd sei.[1]) Aber gerade in der experimentellen Beleuchtung jenes Vorgangs, in der Beweisführung, dass Wasserstoffhyperoxyd nicht durch Oxydation des Wassers, sondern durch Reduction des Sauerstoffmoleküls entsteht, liegt die Entscheidung der Frage betreffs seiner Structur; denn die Reaktionen des Wasserstoffhyperoxyds liessen sich auch nach der damals schon vorhandenen, von Weltzien selbst gekannten Hypothese Brodie's mit einer gewissen Eleganz erklären. Brodie nahm an, das eine der Sauerstoffatome im Wasserstoffhyperoxyd sei nur schwach gebunden und wirke in vielen Fällen oxydirend, könne aber auch Körper, wie Uebermangansäure, Silberoxyd u. s. w. reduciren, indem es mit deren entgegengesetzt polarisirten Sauerstoffatomen zu Sauerstoffmolekülen zusammentrete. In der That blieben die Chemiker ohne Ausnahme dieser Erklärung um so mehr zugeneigt, als sie im Einklang stand mit der für die moderne Chemie so wichtig gewordenen Lehre von der molekularen Beschaffenheit der Gase. Selbst Schöne[2]), der die characteristischen Reaktionen des Ozons und Chlors auf Wasserstoffhyperoxyd einer erneuten, genauen Prüfung unterwarf, findet nicht, dass die Hypothese Weltzien's einen Vorzug vor der bisher geltenden besitze und Baumann[3]) nimmt es noch in neuester Zeit als unbestritten an, dass Wasserstoffhyperoxyd durch Oxydation des Wassers mittelst activen Sauerstoffs entstehe. So fand denn die verdienstvolle Arbeit Weltzien's keine irgend eingehendere Würdigung.

14) Es giebt indess noch eine schon längst bekannte, aber nicht genügend beachtete Thatsache, die mit der Annahme, das Wasserstoffhyperoxyd sei ein Oxydationsprodukt des Wassers, durchaus unverträglich ist, — die Thatsache der sehr beträchtlichen Wärmeentwicklung beim Zerfall des Wassersroffhyperoxyds in Wasser und Sauerstoff durch gewisse Körper, z. B. Platin. Aus dem Platin kann diese Wärme nicht stammen, da es unverändert aus der Reaktion hervorgeht, sondern nur aus einer Verbrennung im Molekül des Wasserstoffhyperoxyds selbst. Offenbar ist das Sauerstoffmolekül in die Verbindung mit 2 Atomen Wasserstoff mit Beibehaltung eines beträchtlichen Theils seiner potentiellen Energie eingetreten und setzt diese in lebendige Kraft vollständig erst dann um, wenn es in jenem katalytischen Prozess die Wasserstoffatome zu Wasser verbrennt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 122.
[2]) Ann. Chem. Pharm. (1878) 196, 258.
[3]) Ztschr. phys. Chem. 5, 244—256 (1880).

Hierdurch ist es erklärlich, dass, obgleich bei Anwesenheit von Platin ein Theil des Sauerstoffs in Gasform entweicht und dadurch Wärme absorbirt wird, dennoch ein bedeutender Wärmeüberschuss übrig bleibt. Entstände Wasserstoffhyperoxyd, wie man bisher annahm, durch Oxydation bereits fertig gebildeten Wassers, so müsste bei seiner Spaltung in Wasser und Sauerstoff Temperaturerniedrigung stattfinden, denn es müsste dann eben so viel Wärme absorbirt werden, als bei dem Eintritt des Sauerstoffs in seine Verbindung mit Wasser frei geworden war.

15) Es fragt sich nunmehr, ob man die Autoxydation mit intermediärer Wasserstoffhyperoxydbildung eine Aktivirung des Sauerstoffs nennen darf. Wenn man darunter überhaupt jeden Vorgang verstände, durch den passiver Sauerstoff in Aktion versetzt wird, so müsste die Frage bejaht werden. Da aber füglich nur derjenige Vorgang damit gemeint sein kann, durch den passiver Sauerstoff ein energisches Oxydationsvermögen erlangt, so muss die Frage entschieden verneint werden. Das Wasserstoffhyperoxyd hat nicht entfernt die oxydirende Kraft des Ozons. In dem sehr verdünnten Zustand, in welchem es allemal bei Autoxydationen auftritt, ist es an sich schon ziemlich passiv, noch mehr dann, wenn der reducirende Körper, dem es seine Entstehung verdankt, anwesend ist. Da es von diesem meist leichter reducirt wird, als von anderen anwesenden oxydablen Körpern, entgehen die letzteren um so leichter seiner Einwirkung.

16) Auch die Hypothese Liebig's über Aktivirung des Sauerstoffs ist unhaltbar, denn, wie aus den in §§ 2 und 3 mitgetheilten Versuchen hervorgeht, sind Körper, die sich oxydiren, ausser Stande, andere Körper in diese Oxydationsbewegung mit hineinzuziehen. Zink oder Blei oxydiren sich beim Schütteln mit Luft und Wasser rasch, aber anwesende Indigoschwefelsäure oder Ammoniak bleiben hierbei intakt[1]).

Breslau, Privatlaboratorium. Februar 1881.

---

[1]) Die nächste (zweite) Abhandlung wird sich mit der Lehre von der Aktivirung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff und Wasserstoffpalladium beschäftigen.

139. Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte aromatischer Basen.

[Mitheilung aus dem chem. Laborat. der Academie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 16. März.)

Ueber Diamidotriphenylmethan.

Die von mir vor etwa 2 Jahren angegebene Methode der Condensation von Aldehyden mit den salzsauren Salzen primärer aromatischer Basen hatte noch den Uebelstand, dass bei der Condensation nicht direkt die gewünschten neuen Basen erhalten wurden, sondern eigenthümliche Verbindungen, die aus 3 Molekülen des Aldehyds mit 2 Molekülen der angewandten Anilinbasen zusammengesetzt sind.

So entsteht das Reaktionsprodukt aus Bittermandelöl und salzsaurem Anilin hauptsächlich nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_5\,COH + 2\,C_6H_5NH_2\,HCl = C_6H_5C\overset{:(C_6H_4N:CHC_6H_5)_2}{H} + H_2O + HCl$$

Wenn es nun auch keine erhebliche Schwierigkeit veranlasste, aus diesen direkten Reaktionsprodukten die gewünschten Aminbasen zu erhalten, so schien es doch wünschenswerth, die angedeuteten Zwischenverbindungen zu vermeiden, theils um den Prozess zu vereinfachen, theils um den grossen Ueberschuss an Aldehyd unnöthig zu machen.

Da die direkten Reaktionsprodukte, wie ich zeigte, beim Kochen mit Mineralsäuren 2 Moleküle Aldehyd und 1 Molekül der neuen Aminbase zerlegt werden, so war ihre Bildung nur dadurch möglich, dass die mit der Anilinbase verbundene Salzsäure beim Versuch entweicht, wie dies auch thatsächlich der Fall ist.

Ich liess daher neuerdings die Aldehyde nicht auf die salzsauren, sondern auf die schwefelsauren oder phosphorsauren Salze der aromatischen Amine einwirken.

Bei Anwendung dieser Salze verläuft nun in der That der Prozess der Condensation sehr elegant und fast ebenso glatt und leicht, wie die Reaktionen bei den tertiären aromatischen Basen; die Ausbeuten sind sehr gut und die Operationen ohne jede Schwierigkeit auszuführen.

Ich verfahre z. B. zur Darstellung des Diamidotriphenylmethans in folgender Weise:

10 Theile Benzaldehyd (1 Molekül) werden mit 28 Theilen schwefelsauren Anilins (1 Molekül) und etwa 20 Theilen Chlorzink in einer Schaale unter Hinzufügung von etwas Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zu einem homogenen Brei zerrieben[1]) und nun in einer

[1]) Anmerk. Die Masse färbt sich hierbei gelb. Worauf diese Färbung beruht, konnte bisher noch nicht ermittelt werden.

Flasche unter Umrühren mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Aldehydgeruch nur noch schwach ist. Man kocht nun mit verdünnter Schwefelsäure so lange aus, bis die letzen Spuren von Aldehyd abgetrieben sind, verdünnt dann die kalte saure Lösung stark mit Wasser, wobei sich gewöhnlich etwas Harz abscheidet und fällt das rohe Diamidotriphenylmethan mit überschüssigem Alkali oder Ammoniak. Da die harzige Abscheidung meist noch etwas vom Reaktionsprodukt einschliesst, so kocht man sie nochmals mit etwas Schwefelsäure aus, versetzt die Lösung nach dem Erkalten mit viel Wasser, filtrirt und fällt mit Ammoniak. Das rohe Diamidotriphenylmethan wird dann weiter wie früher beschrieben[1]) gereinigt. Die Ausbeute beträgt leicht 80 pCt. der Theorie.

Paranitrobenzaldehyd und Anilin.

In diesen Berichten (XIII, 669) theilten Greiff und ich eine neue Synthese des Paraleukanilins vermittelst Paranitrobenzaldehyd und salzsaurem Anilin mit. Ich habe seitdem diese Reaktion weiter studirt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

15 Theile Paranitrobenzaldehyd und 28 Theile schwefelsaures Anilin wurden mit etwa 20 Theilen Chlorzink auf dem Wasserbade so lange digerirt, bis der intensive Geruch des Aldehyds möglichst verschwunden ist. Zur Isolirung der neuen Verbindung verfährt man im Uebrigen wie bei der Darstellung des Diamidotriphenylmethans angegeben ist.

Das Reaktionsprodukt bildet citronengelbe Flocken, die sich in Säuren zu farblosen Salzen lösen. Die Verbindung ist leichtlöslich in Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform, schwerer in Alkohol und in Aether, sehr schwer in Ligröin, fast unlöslich in Wasser.

Sie schmilzt unter Wasser beim Kochen zu einer braungelben, harzigen Masse, die beim Erkalten spröde wird.

Zum Umkrystallisiren bedient man sich am Besten des Toluols. Wie fast alle Triphenylmethanderivate besitzt auch dieser Körper die Eigenschaft, sich mit Benzol und Toluol zu krystallisirenden Verbindungen zu vereinigen. Wird daher die sorgfältig getrocknete Rohbase heiss in Toluol gelöst und an einem kühlen Orte stehen gelassen, so scheiden sich prächtige, gelbrothe, flächenreiche Krystalle der Toluolverbindung ab, beim langsamen Verdunsten werden oft mehrere Millimeter grosse, äusserst glänzende, granatrothe Krystalle erhalten, die sich zu einem hellgelben Pulver zerreiben lassen.

Die gepulverte Substanz verliert schon beim längeren Liegen an der Luft etwas Toluol, welch' letzteres beim Schmelzen vollständig entweicht.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm 206, 149.

Bei der Analyse der etwa 2 Stunden über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen gefunden:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3O_2 + C_7H_8$
C	76.1	75.9 pCt.
H	6.1	6.08 »

Seiner Bildungsweise gemäss ist der Körper als Paranitrodiamidotriphenylmethan zu bezeichnen. Beim spontanen Erhitzen auf Platinblech verpufft die Verbindung schwach unter Hinterlassen einer sehr schwer verbrennlichen Kohle.

Beim Erhitzen mit Eisenchlorür auf 170° wurde Pararosanilin gebildet. Die Salze krystallisiren meist sehr schön.

Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure ziemlich schwer löslich. Von absolutem Alkohol wird es nur wenig gelöst, aus verdünntem erhält man rosettenförmige Krystallaggregate, oder auch seideglänzende, concentrisch gruppirte Nadeln.

Beim Trockenen im Wasserstoffstrom bei 100° verliert das Salz nicht an Gewicht. Es besitzt die Zusammensetzung

$C_{19}H_{17}N_3O_2 + 2HCl$ (Gefunden Cl 17.7, Berechnet 18.08 pCt.)

Das schwefelsaure Salz scheidet sich beim Abdunsten der alkoholischen Lösung in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln ab, sehr leicht in Wasser und in Alkohol, schwer in Aether löslich.

Das Platinsalz ist in Wasser leicht, in starker Salzsäure schwer löslich. Das Salz bildet nur undeutliche Krystalle.

Paraleukanilin. Bei der Reduktion des Paranitrodiamidotriphenylmethans mit Zink und Salzsäure tritt vorübergehend eine gelbrothe Farbenerscheinung auf. Man reduzirt so lange, bis Alkali rein weisse Flocken abscheidet. Das so gewonnene Paraleukanilin zeigt alle Eigenschaften der früher von E. und O. Fischer (Liebig's Annalen 194, S. 268) aus Pararosanilin erhaltenen Verbindung. Aus heissem Wasser, welches vorher ausgekocht ist, scheidet sich das Paraleukanilin in schönen, irisirenden, farblosen, schmalen Blättchen ab, die sich an der Luft rosa färben. Aus absolutem Alkohol werden grosse, prachtvolle Blätter erhalten. Sehr schön krystallisirt das Paraleukanilin auch aus Benzol in farblosen, grossen Blättern.

Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung ungefähr bei 148° zu einer röthlichen Flüssigkeit, beim höheren Erhitzen tritt Zersetzung ein unter Ausstossung eines rothen Rauchs. Der Schmelzpunkt ist wegen der eintretenden Färbung nicht genau zu bestimmen.

Das salzsaure Paraleukanilin ist in Wasser leicht löslich, in starker Salzsäure dagegen schwerlöslich. Aus heisser verdünnter Salzsäure krystallisirt das Salz in kurzen, ziemlich dicken, hellglänzenden Prismen mit einem Molekül Krystallwasser. Es ist sowohl in Alkohol, wie in Aether schwerlöslich.

0.807 g Substanz verloren bei 100° im Wasserstoffstrom nach 4stündigem Trocknen 0.0356 g Wasser gleich 4.4 pCt., während sich für $C_{19}H_{19}N_3$, $3HCl + H_2O$ 4.3 pCt. berechnen.

Eine Chlorbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab 26.5 pCt. Chlor, während 26.7 von der Theorie verlangt werden. Das salzsaure Salz verliert, selbst im Wasserstoffstrom, schon nach längerem Erhitzen auf 110—115° etwas Chlorwasserstoff, bei 120 bis 125° tritt schon allmählich Fuchsinbildung ein.

Paranitrobenzaldehyd und Orthotoluidin.

Die Condensation dieser beiden Körper wird genau in derselben Weise ausgeführt, wie ich bei der Darstellung des Diamidotriphenylmethans angegeben habe. Die Reaktion verläuft jedoch bei Anwendung von Orthotoluidin viel rascher, als mit Anilin und ist schon nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade meist zu Ende. Das Reaktionsprodukt scheidet sich aus der sauren Lösung mit Ammoniak als citronengelbe Flocken ab und verhält sich im Wesentlichen wie die entsprechende Verbindung aus Anilin. Jedoch schmilzt der Körper nicht so leicht unter Wasser und ist durch eine viel geringere Tendenz zu krystallisiren ausgezeichnet. Aus Benzol oder Toluol wurden nur kleine, gelbe, undeutliche Kryställchen erhalten.

Diortholeukanilin. Die Nitroleukobase aus Orthotoluidin liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure ein neues Leukanilin, welches ich als »Diortholeukanilin« bezeichnen will, weil darin zweimal der Orthotoluidinrest enthalten ist. Das Reduktionsprodukt wurde zur Reinigung in das salzsaure Salz übergeführt, welches, wie die entsprechenden salzsauren Salze der beiden anderen bekannten Leukaniline, ebenfalls in starker Salzsäure schwerlöslich ist. Dasselbe scheidet sich aus heisser verdünnter Salzsäure in kleinen Krystallen von undeutlichem Habitus aus, bei denen man jedoch unter dem Mikroskop zahlreiche Flächen beobachten kann. Durch ihre Art zu krystallisiren lassen sich die salzsauren Salze des Paraleukanilins und Diortholeukanilins unschwer von einander unterscheiden, auch ist das salzsaure Paraleukanilin in concentrirter Salzsäure schwerer löslich.

Die aus dem salzsauren Diortholeukanilin abgeschiedene Base ist in Wasser sehr schwer löslich und konnte aus diesem Lösungsmittel bisher nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden. Dagegen krystallisirt die Substanz leicht aus Alkohol und zwar in kleinen, farblosen, kurzen Prismen, die sich an der Luft rasch rosa färben. Aus verdünntem Alkohol erhält man die Substanz in langen Nadeln.

Das durch Oxydation aus Diortholeukanilin entstehende Fuchsin besitzt einen mehr blauen Ton als Parafuchsin. Wenn man überhaupt

die 3 bisher erhaltenen Fuchsine bezüglich ihrer färbenden Eigenschaften prüft, so ergiebt sich aus dem Vergleich die beachtenswerthe Thatsache, dass durch den Eintritt von Methylgruppen in die Benzolkerne des Pararosanilins die Farbnuance successiv nach Blau hingezogen wird, allerdings bei weitem nicht in demselben Maasse, wie dies durch den Eintritt der Methylgruppen in die Amidogruppen stattfindet. Das Parafuchsin ist das am meisten gelbstichige.

Wie oben angegeben, condensirt sich das Orthotoluidin leichter und rascher mit Paranitrobenzaldehyd als Anilin. Es dürfte vielleicht in diesem Verhalten des Orthotoluidins der Grund zu suchen sein, warum beim technischen Fuchsinprocess, wobei ein Gemenge von Paratoluidin, Orthotoluidin und Anilin als Ausgangsmaterial verwendet wird, sich so wenig Pararosanilin zu bilden scheint. Würden nämlich von letzterem dabei erhebliche Quantitäten gebildet, so hätte man bei der von Emil Fischer und mir mit beträchtlichen Mengen Materials ausgeführten Ueberführung des gewöhnlichen technischen Fuchsins in den zugehörigen Kohlenwasserstoff ganz sicher dem leicht krystallisirenden Triphenylmethan begegnen sollen. Statt dessen wurde bekanntlich als einzig krystallisirender Kohlenwasserstoff dabei Tolyldiphenylmethan erhalten.

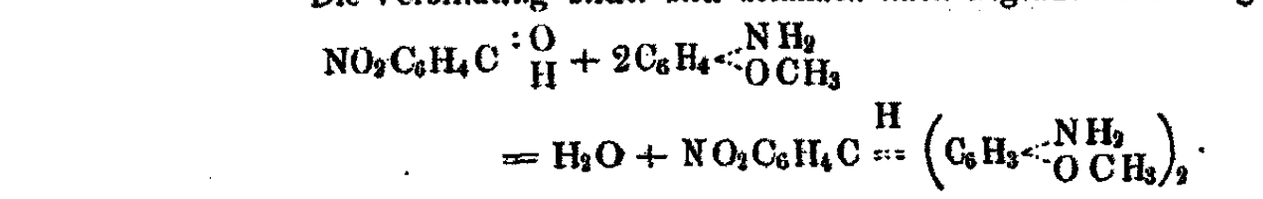
Paranitrobenzaldehyd und Orthoanisidin.

Die Darstellung der neuen Verbindung geschieht in derselben Weise wie die der vorhergehenden. Die durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene dunkelgrüne Lösung scheidet beim starken Verdünnen mit Wasser gelbgrüne, harzige Flocken ab, von denen man abfiltrirt. Man fällt nun mit überschüssigem Ammoniak, filtrirt die abgeschiedenen, gelben Flocken, behandelt hierauf zur Entfernung geringer Quantitäten von unverändertem Anisidin und Aldehyd mit Wasserdämpfen, löst abermals in verdünnter Schwefelsäure und fällt mit Ammoniak. Die so erhaltenen gelben Flocken verwandeln sich nach einigem Stehen in harte Körner. Die Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, sie schmilzt beim Kochen unter Wasser zu einem rothbraunen, dicken Oel.

Man krystallisirt nun zweckmässig die getrocknete Substanz aus Benzol, woraus sich prachtvolle, goldglänzende, meist sternförmig vereinigte Nadeln mit Krystallbenzol abscheiden. Die Benzolverbindung ist sehr schwer löslich in Ligroïn, sie schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 107—108°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{21}N_3O_4 + C_6H_6$
C	70.5	70.9 pCt.
H	6.2	5.9 »

Die Verbindung bildet sich demnach nach folgender Gleichung:



Mit dieser Formel stimmt auch das Verhalten des Körpers überein.

Die Verbindung löst sich in Säuren beim Erwärmen unter Entweichen von Benzol zu farblosen Salzen. Beim Lösen in starker Salzsäure scheidet sich das salzsaure Salz, welches in concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich ist, als farbloses Krystallmehl ab. Aus stark verdünnter, heisser Salzsäure erhält man dieses Salz in hübschen, büschelförmig vereinigten Nadeln. In reinem Wasser ist das Hydrochlorat leicht löslich.

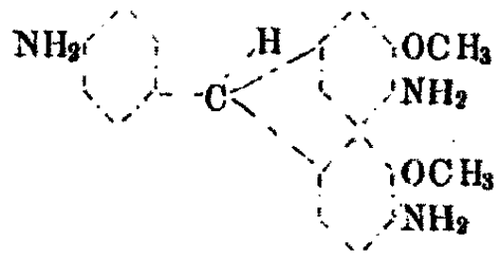
Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Nitroleukobase bei der Oxydation. Wird z. B. die alkoholische Lösung bei Gegenwart von etwas Essigsäure mit Chloranil behandelt, so entsteht ein gelbgrüner Farbstoff von nicht besonderer Schönheit. Bei vorsichtiger Reduktion in alkoholischer Lösung mit etwas Zinkstaub und Essigsäure geht die grüne Lösung in ein prachtvolles Rothviolett über, indem sich ein Salz des »Rosanidins« bildet. Bei weiterer Reduktion erhält man das »Leukanisidin«.

Letzteres wird am leichtesten aus der Nitroleukobase erhalten, wenn man ihre Lösung in verdünnter Salzsäure mit Zinkstaub so lange reducirt, bis Ammoniak einen rein weissen Niederschlag giebt. Man versetzt mit überschüssigem, concentrirten Ammoniak, wobei das Leukanisidin in krystallinischen Körnern abgeschieden wird. Dasselbe ist in Wasser fast unlöslich. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich als krystallinisches Pulver ab. In absolutem Alkohol löst sich die Substanz sehr leicht und scheidet sich daraus in farblosen, aus zusammengehäuften Plättchen oder Tafeln bestehenden Krystallaggregaten ab. Die Substanz färbt sich an der Luft roth. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 182—183° beobachtet. Aus Toluol erhält man kleine, derbe Prismen.

Die aus Alkohol krystallisirte Substanz wurde bei 100° getrocknet und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{23}N_3O_2$
C	72.05	72.2 pCt.
H	6.7	6.6 »
N	12.4	12.0 »

Dem Leukanisidin ist mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Constitutionsformel zuzuschreiben:



Das Leukanisidin ist von den 3 bekannten Leukanilinen durch das Verhalten des salzsauren Salzes leicht zu unterscheiden. Dasselbe ist nämlich in concentrirter Salzsäure leicht löslich. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung über Kalk erhielt ich farblose, sternförmig gruppirte Krystallagregate, sehr leicht löslich in Wasser.

Das Platinsalz fällt als gelber Niederschlag beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid. Es löst sich ziemlich schwer in verdünnter Salzsäure und wird aus der heissen, salzsauren Lösung als gelbe, krystallinische Masse erhalten. Das Platinchlorid oxydirt das Leukanisidin selbst beim längeren Kochen nur sehr wenig.

Beim Erhitzen des salzsauren Salzes auf 130° bildet sich salzsaures Rosanisidin. Dasselbe löst sich in Wasser und in Alkohol mit rothvioletter Farbe. Die Lösungen besitzen eine ziemlich starke, schön bläuliche Fluorescenz. Gegen concentrirte Salzsäure verhält sich der Farbstoff wie Fuchsin.

Für die Farbtheorie der Triphenylmethanderivate ergiebt sich hieraus das Resultat, dass die Farbnuance durch Einführung von Methoxyl in die Benzolkerne des Rosanilins mehr blau wird.

Das von A. W. Hofmann (diese Berichte XI, 1459) aus Eupittonsäure erhaltene, sechsfach methoxylirte Pararosanilin ist bekanntlich rein blau.

Orthonitrobenzaldehyd und Dimethylanilin.

Die Condensation wird genau in derselben Weise ausgeführt, wie vor Kurzem für die entsprechende Paraverbindung beschrieben (diese Berichte XIV, 2524).

Man kocht die Schmelze mit Wasser sorgfältig aus, später mit etwas verdünnter Salzsäure und zuletzt mit nicht zuviel stark verdünntem Alkohol. Es bleibt dann die Nitroleukobase als gelbes Pulver zurück, welches aus heissem Alkohol in schönen, goldgelben Prismen krystallisirt. Schmelzpunkt 155°. Dasselbe löst sich sehr schwer in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, nur spurenweise in Wasser und in niedrig siedendem Ligroïn. (Berechnet N 11.2, gefunden 11.05 pCt.)

Das durch Oxydation entstehende »Orthonitrobittermandelölgrün« ist auffallenderweise stark blau in der Nuance.

Bei der Reduktion der Nitroleukobase mit Zink und Salzsäure tritt vorübergehend eine gelbrothe, ziemlich intensive Farberscheinung auf, später wird die Lösung vollkommen farblos. Man fällt nun die die neue Leukobase mit überschüssigem Ammoniak, trocknet und krystallisirt aus Benzol unter Zusatz von Ligroïn um. Es scheiden sich aus diesen Lösungsmitteln prachtvolle, farblose, sternförmig gruppirte Prismen ab. Der Schmelzpunkt wurde bei 126° gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{27}N_3$
C	79.6	80.0 pCt.
H	7.88	7.8 »

Diese neue Base ist daher ein drittes, bisher unbekanntes Tetramethyltriamidotriphenylmethan. Durch Oxydationsmittel lässt sich dasselbe von den beiden anderen Isomeren leicht unterscheiden. Bei gelinder Oxydation giebt das aus Paranitrobenzaldehyd erhaltene Tetramethyltriamidotriphenylmethan einen rothvioletten Farbstoff, das aus Metanitrobenzaldehyd einen grünen, endlich das oben beschriebene, aus Orthonitrobenzaldehyd erhaltene einen röthlichbraunen Farbstoff.

Die vorstehende Abhandlung liefert wieder einen kleinen Beitrag zur Mannigfaltigkeit der Condensationen zwischen Aldehyden und Basen. Ich habe mich dabei vorläufig auf die Hauptprodukte der Reaktionen beschränkt, während die nebenbei in geringer Menge entstehenden Körper bisher nicht weiter untersucht wurden. Mein Interesse war hauptsächlich auf die Triphenylmethan-Abkömmlinge gerichtet, obschon sich nach denselben Methoden ohne Schwierigkeit auch zahllose andere complicirte Basen synthetisch darstellen lassen.

---

140. Karl Bedall und Otto Fischer: Notiz über α-Oxychinolin.

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

(Eingegangen am 16. März.)

Vor Kurzem[1]) theilten wir bezüglich des α-Oxychinolins mit, dass dasselbe die Hydroxylgruppe an derselben Stelle enthält, wie das Amidochinolin und Nitrochinolin von W. Königs. Wir fanden dann ferner, dass die Chinolinsulfosäure mit Cyankalium ein Cyanchinolin liefert, welches durch Verseifen eine Chinolinbenzcarbonsäure giebt, die künstlich von Skraup und Schlosser aus Metanitrobenzoësäure erhalten worden ist.

Man hätte nun den Schluss ziehen können, dass auch das α-Oxychinolin sein Hydroxyl in derselben Metastellung habe, wie die er-

[1]) Diese Berichte XIV, 2570.

wähnte Chinolincarbonsäure. Dass dieser Schluss jedoch nicht gerechtfertigt sei, ergab sich alsbald bei Darstellung einer neuen Portion von Cyanchinolin, wobei nur sehr wenig des krystallisirten Cyanproduktes, dahingegen reichlich ein Oel entstanden war, welches den Eigenschaften gemäss als Orthocyanchinolin betrachtet werden muss. La Coste[1]) hat inzwischen dieses zweite Cyanchinolin ebenfalls beobachtet.

Diese Differenz rührt davon her, dass beim Sulfuriren des Chinolins zwei Sulfosäuren entstehen. Diese beiden Sulfosäuren gleichen sich in ihrem Krystallhabitus und in ihren Löslichkeitsverhältnissen so sehr, dass eine Trennung derselben durch Krystallisation aus Wasser nur sehr schwierig von Statten geht — selbst die allerletzten Mutterlaugen gaben beim Schmelzen mit Aetznatron noch ziemlich viel α-Oxychinolin. Zu dem von uns zuerst erhaltenen krystallisirten Cyanchinolin war nun zufällig eine Sulfosäure angewandt worden, die aus der letzten Mutterlauge gewonnen war. Wir fanden neuerdings, dass die zweite Sulfosäure reichlicher entsteht, wenn man beim Sulfuriren des Chinolins auf 130° erhitzt. Wir werden diese zweite Chinolinsulfosäure einer eingehenden Untersuchung unterwerfen, namentlich aber das daraus erhaltene neue Oxychinolin demnächst ausführlich beschreiben.

Um nun die Stellung der Hydroxylgruppe im α-Oxychinolin definitiv zu entscheiden, erschien als einfachster Weg zu diesem Ziele eine Synthese nach dem von Skraup zur Herstellung der, im Benzolkern hydroxylirten, Chinoline patentirten Verfahren.

Nach der kurzen Andeutung von Skraup über die Oxychinoline konnte unser Derivat wegen seiner leichten Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen nur die Orthoverbindung sein. Dies bestätigte die Synthese. Das aus Orthonitrophenol und Orthoamidophenol nach Skraup gewonnene Oxychinolin ist in jeder Beziehung identisch mit unserem α-Chinolin.

Eine ausführlichere Darstellung unserer Versuche erfolgt demnächst an anderer Stelle.

---

141. W. Kubel: Ueber basisch-essigsaures Magnesium.

(Eingegangen am 13. März; verlesen in der Sitzung von Herrn Tiemann.)

Das essigsaure Magnesium wird bei dem Erwärmen seiner wässerigen Lösung mit überschüssiger Magnesia ebenso in ein basisches Salz umgewandelt, wie unter gleichen Umständen aus Bleiacetat basisch essigsaures Blei entsteht. In der mir zugänglichen Litteratur findet

[1]) Diese Berichte XV, 196.

sich hierüber keine Angabe. Ich glaube die Aufmerksamkeit der Fachgenossen umsomehr auf die angeführte Thatsache lenken zu sollen, als das basisch essigsaure Magnesium im hohen Grade durch antiseptische, desinficirende und zumal desodorirende Eigenschaften ausgezeichnet ist.

Wenn man eine wässerige Auflösung von essigsaurem Magnesium mit gebrannter Magnesia erwärmt, so wird die letztere alsbald in Magnesiumhydrat umgewandelt. Von diesem lösen sich nach einiger Zeit erhebliche Mengen in der darüber stehenden Flüssigkeit auf, welche zugleich eine starke alkalische Reaction annimmt. Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass das Magnesium im Stande ist, ein basisch essigsaures Salz zu bilden. Eine Auflösung eines solchen Salzes entsteht auch, wenn man in Wasser gelöstes Magnesiumacetat mit gefälltem, basisch kohlensaurem Magnesium digerirt.

Eine Lösung von basisch essigsaurem Magnesium trocknet schwer vollständig ein und kann durch Verdampfen auf jede gewünschte Concentration gebracht werden. Eiweiss, Fleisch, sowie andere leicht faulende Substanzen halten sich darin lange unverändert; gefaulter Käse, in Fäulniss übergegangener Urin etc. verlieren, mit dem fraglichen Präparat versetzt, nach einigen Minuten ihren üblen Geruch. In gleicher Weise wird der üble Geruch des Achselhöhlenschweisses, sowie des Fussschweisses durch das basische Magnesiumacetat sofort zerstört, und hat sich das fragliche Präparat als ein vorzügliches und durchaus unschädliches Mittel gegen die soeben angedeuteten beiden Uebel bewährt. Eine durch ungelöstes Magnesiumhydrat getrübte, dickliche Lösung von basischem Magnesiumacetat wird zur Zeit unter dem Namen *Sinodor* in den Handel gebracht.

---

142. Leo Elsbach: Ueber die Verbindungen des Naphtochinons mit Toluidin und Aethylanilin.

(Eingegangen am 17. März.)

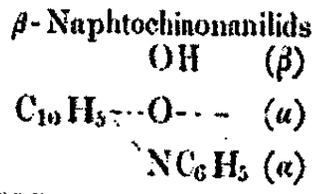
[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Die kürzlich in diesen Berichten (XV, 279) von Zincke gemachten Mittheilungen über Derivate des β-Naphtochinonanilids veranlassen mich, meinerseits über einige Versuche zu berichten, die ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann unternommen habe und die die Fortsetzung zu dessen Versuchen über die Umlagerung von β- in α-Naphtochinonanilid [1]) bilden.

[1]) Diese Berichte XIV, 1664 und Liebermann und Jacobson, Ann. d. Chem. 211, 73.

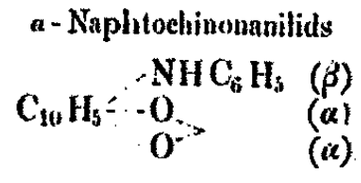
Liebermann hat zuerst die Ansicht ausgesprochen und experimentell bewiesen, dass die Umlagerung des β-Naphtochinonanilids in α-Naphtochinonanilid die Wirkung zweier aufeinander folgenden Reaktionen sei, deren erste in der Spaltung des β-Naphtochinonanilids in Oxynaphtochinon und Anilin besteht, welche beiden Spaltstücke sich dann in einer zweiten Reaktion wieder zum α-Naphtochinonanilid verbinden. Mit diesen Reaktionen und dem Verhalten der Verbindungen stehen die von Liebermann angenommenen Constitutionsformeln des:

β-Naphtochinonanilids



und

α-Naphtochinonanilids



im Einklang.

Die von Liebermann entwickelten Ansichten machen es wahrscheinlich, dass auch andere aromatische Aminbasen auf β-, α- und Oxynaphtochinon in ähnlicher Weise wirken, und dass demnach die beiden Chinone zwei Reihen von Amidverbindungen bilden werden, von denen die des β-Naphtochinons in Alkali löslich, durch Erhitzen mit Salzsäure in Oxynaphtochinon und die Base, durch Erhitzen mit Eisessig in die isomeren α-Verbindungen überführbar sein werden, wohingegen die Amidverbindungen des α-Naphtochinons in Alkalien unlöslich sein und auch durch Einwirkung von Oxynaphtochinon auf die Basen werden gebildet werden. Diese weitgehenden Forderungen wurden bei den Versuchen, bei welchen ich das p-Toluidin gegen die beiden Naphtochinone und das Oxynaphtochinon wirken liess, auch vollständig bestätigt gefunden.

β-Naphtochinon-p-Toluidid, $C_{17}H_{13}NO_2$ [1]).

Diese Verbindung wird durch kurzes Aufkochen eines Gemisches warmer, concentrirter, alkoholischer Lösungen von 1 Theil Naphtochinon und 2 Theilen p-Toluidin in rothgefärbten, grünlichglänzenden Nadeln erhalten, die bei 246° schmelzen. In Aether und kaltem Alkohol ist die Verbindung schwer, in siedendem Alkohol und Eisessig leicht löslich; concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit rother Farbe auf, ohne eine weitere Veränderung zu bewirken. Von verdünnter Natronlauge wird sie schon in der Kälte gelöst und durch Salzsäure daraus wieder in feinen, rothen Nadeln ausgeschieden. Ihre Zusammensetzung wurde durch folgende Analyse ermittelt:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$
C	77.01	77.57 pCt.
H	5.19	4.94 »
N	5.17	5.32 »

[1]) Zinke hat in seiner letzten Mittheilung (diese Berichte XV, 279) diese Verbindung gleichfalls beschrieben.

Die Bildung dieser Substanz geschieht nach der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_6O_2 + C_7H_9N = C_{17}H_{13}NO_2 + C_{10}H_8O_2,$$

ihre Alkalilöslichkeit deutet auf ihre Säurenatur hin und berechtigt auch hier zu der Annahme einer Hydroxylgruppe und der von Liebermann vorgeschlagenen Constitutionsformel

$$C_{10}H_5\begin{cases} OH & (\beta) \\ -O- & (\alpha), \\ NC_6H_4(CH)_3 & (\alpha) \end{cases}$$

die durch die Umwandlung des Körpers durch Oxynaphtochinon hindurch in die entsprechende α-Verbindung eine Bestätigung findet.

α-Naphtochinon-p-Toluidid, $C_{17}H_{13}NO_2$ [1])

entsteht durch Einwirkung von p-Toluidin auf α-Naphtochinon in der für die β-Verbindung angegebenen Weise. Es schmilzt bei 202 bis 203°, gleicht im Aeussern und in den Eigenschaften der entsprechenden β-Verbindung, unterscheidet sich aber von derselben durch seine Unlöslichkeit in kalter, verdünnter Natronlauge. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$
C	77.36	77.57 pCt.
H	5.08	4.94 »
N	5.27	5.32 »

Umlagerung des β-Naphtochinon-p-Toluidids in α-Naphtochinon-p-Toluidid.

Erhitzt man β-Naphtochinon-p-Toluidid mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohr ungefähr 2 Stunden auf 150°, so verwandelt es sich vollständig in das α-Naphtochinon-p-Toluidid. Nachdem ein Theil des Lösungsmittels abdestillirt worden ist, wird die Verbindung in Krystallnadeln erhalten. Die Mutterlauge wird durch allmählichen Wasserzusatz gefällt und die ausgeschiedene, flockige Masse aus Alkohol krystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 202° und ist in kalter Natronlauge völlig unlöslich, zeigt also die Eigenschaften des oben beschriebenen α-Naphtochinon-p-Toluidids. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	77.52	77.56 pCt.
H	5.00	4.94 »
N	5.08	5.32 »

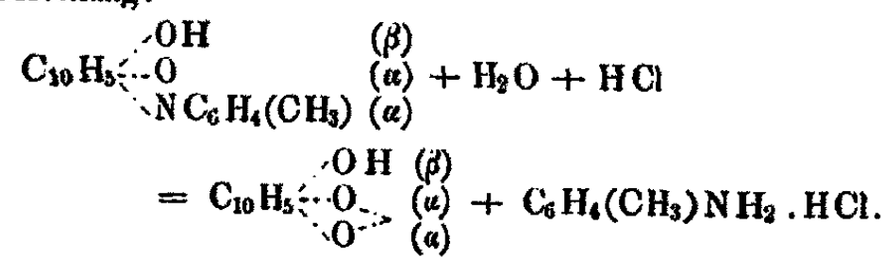
[1]) Plimpton (Inauguraldissertation 1880. Marburg) hat diese Verbindung bereits in Händen gehabt.

Spaltung des β-Naphtochinon-*p*-Toluidids in Oxynaphtochinon.

Erhitzt man β-Naphtochinon-*p*-Toluidid mit verdünnter Salzsäure (2 Theile Salzsäure, 1 Theil Wasser) im zugeschmolzenen Rohr 1½ Stunden auf 130°, so verwandelt es sich in eine dunkelbraune Masse, die durch Kochen mit in Wasser aufgeschlemmtem, kohlensauren Baryt mit rother Farbe in Lösung geht. Aus dieser Lösung wurden durch Salzsäure orangegelbe Nadeln ausgeschieden, die sich als Oxynaphtochinon erwiesen. Sie schmolzen bei 190°, waren stickstofffrei und ihre Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6O_3$
C	68.91	68.96 pCt.
H	3.81	3.44 »

Die Spaltung findet also auch hier, wie beim Anilid, statt nach der Gleichung:

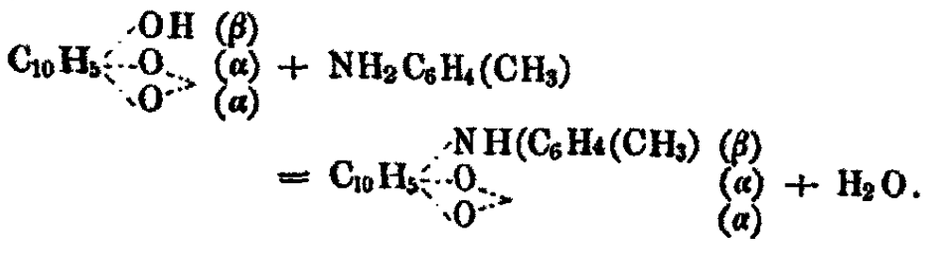


Bildung des α-Naphtochinon-*p*-Toluidids aus Oxynaphtochinon.

Durch Erhitzen eines Gemisches von concentrirten, alkoholischen Lösungen von Oxynaphtochinon und *p*-Toluidin oder auch durch Erhitzen von essigsaurem Toluidin und Oxynaphtochinon in Eisessig entsteht eine mit der oben als α-Naphtochinon-*p*-Toluidid beschriebenen, in allen Eigenschaften übereinstimmende Substanz, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$
C	77.49	77.56 pCt.
H	5.18	4.94 »
N	5.17	5.32 »

Der Körper hat sich so gebildet, dass unter Wasseraustritt der Aminrest an Stelle der Hydroxylgruppe getreten ist, wie es die Gleichung veranschaulicht:



Während diese Reaktionen vollständig denen der Einwirkung des Anilins auf die Naphtochinone entsprechen, begegnete ich bei den analogen Reaktionen mit dem Orthotoluidin grossen Schwierigkeiten, die namentlich darauf zurückzuführen sind, dass die Naphtochinon-*o*-Toluidide leichter löslich und weniger krystallisationsfähig sind, als die Anilide und *p*-Toluidide. Es gelang mir, die Verbindung des *β*-Naphtochinons und des Oxynaphtochinons mit *o*-Toluidin gut krystallisirt zu erhalten, während ich aus dem *α*-Naphtochinon ein einheitliches Produkt nicht darstellen konnte.

β-Naphtochinon-*o*-Toluidid, $C_{17}H_{13}NO_2$, bildet sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, wenn man dem Chinon, ohne es zu lösen, die nöthige Menge von *o*-Toluidin hinzufügt. Das entstandene Produkt ist aber schwierig in reinem Zustande zu erhalten, so dass man besser thut, folgende Methode anzuwenden:

Man löst 1 Theil Naphtochinon in Alkohol, setzt zu der heissen Lösung etwas über 1 Theil *o*-Toluidin, kocht kurze Zeit auf und lässt dann erkalten. Anhaltendes Erhitzen in überschüssigem Toluidin ist zu vermeiden, weil dadurch ein Verharzen der Substanz herbeigeführt wird. Sobald sich das entstandene Produkt in Nadeln ausgeschieden hat, filtrirt man diese ab, wäscht sie mit etwas Alkohol aus und bringt sie auf porösem Porzellan zur Trockne. Aus Eisessig umkrystallisirt, wird das *β*-Naphtochinon-*o*-Toluidid in feinen, rothen Nadeln erhalten. Es ist in verdünntem, kalten Alkali mit gelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich und schmilzt bei 240°.

α-Naphtochinon-*o*-Toluidid. Trotz mannigfacher Versuche habe ich diese Verbindung nicht rein erhalten können. Beim langsamen Verdunsten eines erhitzten alkoholischen Gemisches von *α*-Naphtochinon und *o*-Toluidin auf dem Uhrglase unter Zusatz von Aether schieden sich dunkelrothe Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt zwischen 190—195° schmolzen und in Alkali unlöslich waren. Eine Analyse ergab aber keine stimmenden Zahlen.

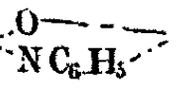
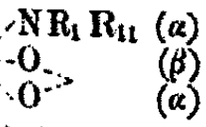
α-Naphtochinon-*o*-Toluidid aus Oxynaphtochinon. Löst man Oxynaphtochinon in wenig Alkohol, setzt die doppelte Menge *o*-Toluidin hinzu und erhitzt kurze Zeit, so scheiden sich nach mehrtägigem Stehen schlecht ausgebildete Krystallnadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt in hellrothen, feinen Nadeln erhalten werden. Sie sind unlöslich in Alkalien und schmelzen bei 140—142°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$
C	77.32	77.56 pCt.
H	5.56	4.94 »

Spaltung von β-Naphtochinon-o-Toluidid in Oxynaphtochinon.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure unter den für die *p*-Verbindung angegebenen Bedingungen tritt in derselben Weise die Spaltung des β-Naphtochinon-*o*-Toluidids in Oxynaphtochinon und die Base ein.

Dagegen wurde beim Erhitzen des β-Naphtochinon-*o*-Toluidids mit Eisessig auf 150° keine Veränderung wahrgenommen. Das mit Wasser gefärbte und aus Alkohol umkrystallisirte Produkt schmolz noch bei 236—240° und war in kaltem verdünntem Alkohol löslich, selbst wenn die Temperatur auf 160° gesteigert worden war.

Um die Ansicht Liebermann's von der Konstitution des β-Naphtochinonanilids noch weiter zu prüfen, schien es von Interesse, die Einwirkung einer Imidbase auf β-Naphtochinon zu studiren. Bekanntlich betrachtet Liebermann das β-Naphtochinonanilid so zu Stande gekommen, dass $NC_6H_5 . H$ zuerst an Stelle eines Wasserstoffs des Naphtalinkerns tritt, dann aber $NC_6H_5 . H$ ein Wasserstoffatom an einen der Chinonsauerstoffe abgiebt, um mit dem anderen die chinonartige Gruppe  zu bilden. Demnach könnte sich bei der Einwirkung einer Imidbase auf β-Naphtochinon zwar wohl eine Verbindung  bilden, die der von Liebermann angenommenen Zwischenphase entspräche. Diese Verbindung würde aber eine von der des β-Naphtochinonanilids abweichende Konstitution haben müssen, weil das einzelne Wasserstoffatom, das zu einem Chinonsauerstoff übertritt, fehlt. Die entstehende Verbindung dürfte daher auch nicht mehr in Alkali löslich sein, wohl aber müsste sie noch in Oxynaphtochinon übergehen können. Nach manchen missglückten Versuchen gelang es mir endlich, die gesuchte Verbindung in schön krystallisirtem Zustande zu erhalten. Sie zeigte in der That alle erwarteten Eigenschaften.

Als Imidbase wurde Aethylanilin angewendet, welches, da die von A. W. Hofmann (diese Berichte X, 592) angegebene Methode keine sehr reichliche Ausbeute lieferte, nach dem von Hepp (diese Berichte X, 427) für Monomethylanilin angegebenen Verfahren dargestellt wurde. Um sicher ein völlig reines Produkt zu verwenden, wurde das erhaltene Oel, in dem sich Anilin durch die Isonitrilreaktion nicht mehr nachweisen liess, nach dem Verfahren von Hofmann (diese Berichte X, 598) mittelst Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung des Monoäthylanilids übergeführt und diese vom Diäthylanilin getrennt.

Das Acetylmonoäthylanilin, $C_6H_5N{<}^{C_2H_5}_{C_2H_3O}$, schmilzt bei 51 bis 53°. Es ist in Aether sehr leicht löslich und krystallisirt bei langsamem Verdunsten desselben in prächtigen, dem rhombischen System angehörigen, völlig farblosen und durchsichtigen, grossen Krystallen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO$
C	73.84	73.62 pCt.
H	8.25	7.97 »

Darstellung von β-Naphtochinonäthylanilid, $C_{18}H_{15}NO_2$.

Fügt man Aethylanilin im Ueberschuss zu dem in wenig kaltem Alkohol aufgeschlemmten β-Naphtochinon und erhitzt im Wasserbade, bis Alles gelöst ist, so krystallisirt meist nach längerem Stehen die entstandene Verbindung in Nadeln aus. Schneller und sicherer verfährt man, indem man die dunkelrothe Lösung auf ein Uhrglas giesst und nach Zusatz von Aether das Lösungsmittel unter einem Trichter langsam verdampfen lässt. Der Aether führt die entstandenen harzigen Nebenprodukte an den äusseren Rand des Uhrglases, reinigt so die Verbindung, und unterstützt von der Temperaturerniedrigung, die beim Verdunsten des Aethers entsteht, wird das Ausscheiden von derben, dunkelrothen Krystallnadeln wesentlich beschleunigt. Aus Alkohol lassen diese sich leicht umkrystallisiren und schmelzen bei 165°. Die Analyse ergab:

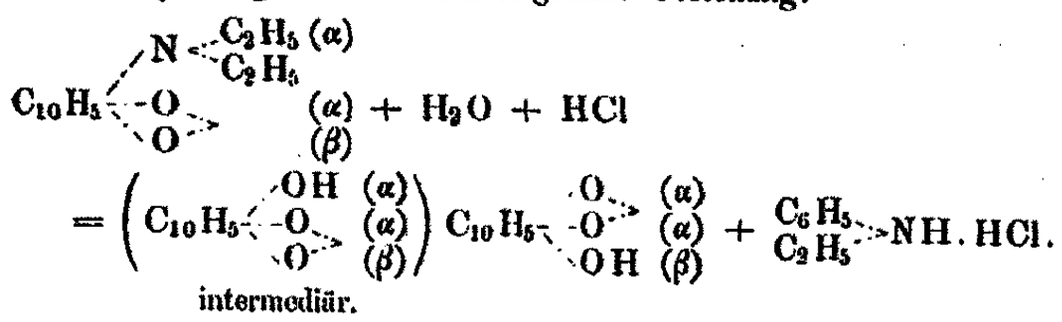
	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_2$
C	77.28	77.97 pCt.
H	5.52	5.41 »
N	4.72	5.05 »

Von concentrirter Schwefelsäure wird das β-Naphtochinonäthylanilid mit gelber Farbe gelöst. Aus dieser Lösung wird es durch Zusatz von Wasser nicht gefällt; wohl aber bewirkt Ammoniak das Ausscheiden der Verbindung in feinen, rothen Nadeln. Kalte, verdünnte Natronlauge löst diese Verbindung nicht.

Spaltung des β-Naphtochinonäthylanilids in Oxynaphtochinon und Aethylanilin.

Kocht man das β-Naphtochinonäthylanilid mit verdünnter Salzsäure (2 Theile Salzsäure, 1 Theil Wasser), so tritt die Spaltung der Verbindung schon bei einmaligem Aufkochen ein. Während des Erkaltens krystallisirt aus der Lösung das Oxynaphtochinon in gelben Nadeln heraus (Schmelzp. 190°), während salzsaures Aethylanilin sich in Lösung befindet.

Die Spaltung verläuft nach folgender Gleichung:



$$= \left(C_{10}H_5(OH)(\alpha)(O)(\alpha)(O)(\beta) \right) C_{10}H_5(O)(\alpha)(OH)(\beta) + C_6H_5(C_2H_5)NH.HCl.$$

intermediär.

Auch Zincke ist neuerdings[1]) auf das β-Naphtochinonanilid zurückgekommen und erkennt die Richtigkeit der von Liebermann dieser Verbindung beigelegten Constitutionsformel an. Er hat die Aether dieser Verbindung dargestellt, es aber unterlassen, ihre Spaltungsprodukte eingehender zu untersuchen, obwohl dies für die Bestätigung der Constitution dieser Aether wünschenswerth gewesen wäre. Den Beweis, dass dieselben die angenommene Constitutionsformel haben, liefert aber jetzt der Vergleich von Zincke's β-Naphtochinonmonoanilidäthyläther mit dem von mir dargestellten β-Naphtochinonäthylanilid. Beide Verbindungen sind, wie ihre Schmelzpunkte und Eigenschaften (Zincke's Verbindung schmilzt bei 104° und krystallisirt in prächtigen, glänzendrothen, durchsichtigen, grossen, monoklinen Prismen, oder in dicken, säulenartigen Krystallen) zeigen, isomer, entsprechend ihren Formeln:

β-Naphtochinonanilidäthyläther

β-Naphtochinonäthylanilid.

Berlin. Organ. Laborat. der techn. Hochschule.

---

143. S. E. Simon: Ueber eine neue Darstellungsweise von Alizarinorange.

(Eingegangen am 17. März.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.]

Wird das von mir beschriebene Dinitrooxyanthrachinon[2]) in kochendem Wasser suspendirt und sehr wenig einer zwanzigprocentigen Natronlauge zugesetzt, so bildet sich alsbald eine tiefrothe Lösung des Natronsalzes. Bei anhaltendem Kochen geht ihre Farbe durch rothbraun

---

[1]) Diese Berichte XV, 279.

[2]) Diese Berichte XIV, 464.

in Purpur über, worauf man noch kurze Zeit erhitzt, bis eine solche Concentration eingetreten ist, dass sich schon in der Wärme ein dunkelrothes Natronsalz flockig abscheidet. Dieses wird abfiltrirt, mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen, mit Salzsäure versetzt und der so erhaltene gelbe, flockige Niederschlag aus Eisessig umkrystallisirt. Die Mutterlaugen des Natronsalzes werden nun von Neuem eingedampft und wie vorher behandelt, bis sich kein Natronsalz mehr aus ihnen niederschlägt.

Beim Umkrystallisiren der freien Säure aus Eisessig scheidet sich zuerst etwas Harz ab, von dem durch Filtriren getrennt werden muss. Alsdann erhält man den Körper in schönen, orangegelben, glänzenden Nadeln und Blättchen. Zuweilen erscheint er auch in dunkelbraunen, derben Krystallen, die jedoch durch nochmaliges Umkrystallisiren in die vorige Form übergehen.

Die Analyse der bei 125° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)(OH)_2O_2$
C	59.11	58.84 pCt.
H	2.75	2.45 »
N	4.66	4.91 »

Es liegt hier somit ein Mononitroalizarin vor. Die weiteren Versuche zeigten, dass es mit dem Nitroalizarin von Rosenstiehl[1]) und Caro[2]) (Schunk und Römer's[3]) β-Nitroalizarin) in seinen sämmtlichen Reaktionen identisch ist. Es schmilzt bei 244° unter Gasentwickelung. Thonerdebeizen färbt es orange, Eisenbeizen rothviolett, an. Alkoholisches Bleiacetat bringt in der alkoholischen Lösung einen rothen Niederschlag, alkoholisches Kupferacetat eine rothe Färbung hervor. Baryt- und Kalkwasser geben braunrothe, unlösliche Lacke. Das Kali- und Natronsalz sind mit purpurrother Farbe in Wasser löslich.

Baryt- und Kalkwasser wirken auf Dinitrooxyanthrachinon ebenso wie Natronlauge ein, nur dass in diesem Falle die unlöslichen Baryt- resp. Kalklacke gebildet werden.

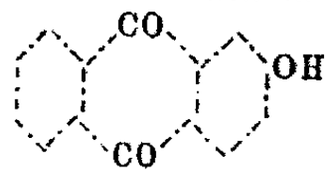
Die Umwandlung des Dinitrooxyanthrachinons in Alizarinorange durch Kochen mit Natronlauge beruht darauf, dass die eine der beiden Nitrogruppen der ersteren Verbindung durch Hydroxyl ersetzt wird nach der Gleichung:

$$C_{14}H_5O_2(OH)(NO_2)_2 + KOH = KNO_2 + C_{14}H_5O_2(NO_2)(OH)_2$$

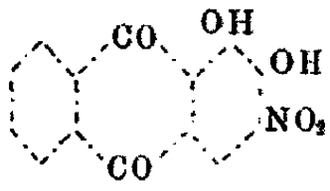
[1]) Diese Berichte IX, 1036, 1132.
[2]) Ebendaselbst X, 1760.
[3]) Ebendaselbst XII, 583.

Die Nitrogruppe wird dabei übrigens zum Theil in der Form von Ammoniak frei.

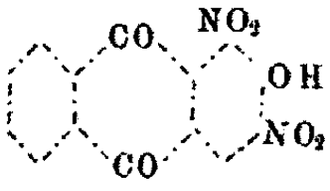
Die Bildung des Alizarinorange aus dem Dinitrooxyantrachinon gestattet jetzt die Konstitution der letzteren Verbindung genau festzustellen. Nach Liebermann und Dehnst[1]) kommt dem Oxyantrachinon sehr wahrscheinlich die Konstitutionsformel:



zu. — Ferner hat Dr. Römer, einer gefälligen Privatmittheilung zu Folge, aus dem vom β-Nitroalizarin stammenden Amidoalizarin eine Aethenylverbindung erhalten, woraus er auf die benachbarte Stellung der Nitrogruppe zu einer der Hydroxylgruppen im Nitroalizarin schliesst. Das Nitroalizarin besitzt demnach die Formel



und daher hat das Dinitrooxyanthrachinon die Konstitution:



Von Derivaten des Dinitrooxyanthrachinons habe ich ferner noch den Aethyläther dargestellt. Er bildet sich, wenn Dinitrooxyanthrachinonsilber mit der zwei- bis dreifachen Menge Jodäthyl kurze Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt wird. Aus absolutem Alkohol unkrystallisirt, erscheint er in Gestalt feiner Nädelchen oder Blättchen, von schwach gelber Farbe. Von verdünnter Natronlauge wird er schwer angegriffen, ebenso von Sodalösung: concentrirte zersetzt ihn unter Bildung von Alizarinorange. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit grünlichgelber Farbe. Er schmilzt bei 158° C.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5O_2{<}^{OC_2H_5}_{(NO_2)_2}$
C	56.25	56.14 pCt.
H	2.84	2.92 »

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

[1]) Diese Berichte XII, 1597.

144. O. Loew und Th. Bokorny: Ueber die reducirenden Eigenschaften des lebenden Protoplasmas.

(Eingegangen am 17. März.)

Auf die vor Kurzem in diesen Berichten (XV, 107) erschienenen Bemerkung Reinke's betreffs der reducirenden Eigenschaften lebender Zellen, erlauben wir uns Folgendes zu erwidern:

Dass das Protoplasma eine complicirte Organisation besitzt, erkennen selbstverständlich auch wir an; doch während Reinke darunter ein Gemenge von Eiweiss und sämmtlichen eingebetteten Stoffen versteht, begreifen wir mit Hanstein darunter lediglich den Eiweissstoff, da auf ihm allein die Lebensfunktionen beruhen, die übrigen Stoffe der Zelle aber direkt an der Lebensbewegung keinen Antheil haben, was schon daraus hervorgeht, dass viele derselben zeitweilig oder gänzlich fehlen können. Das lebende Protoplasma oder lebende Eiweiss ist durch Organisation aus dem an und für sich nicht organisirten aktiven Eiweiss hervorgegangen; ein chemisches Individuum hört aber deshalb noch nicht auf ein solches zu sein, wenn es organisirte Form annimmt und das Protoplasma kann desshalb nach unserer Ansicht ebensowohl als ein »Körper im Sinne der Chemiker« aufgefasst werden, wie Cellulose, welche sie die organisirte Form eines Baumwollenfadens angenommen hat.

Dass ferner Reinke in seiner an vortrefflichen Gedanken reichen Schrift[1]) es nicht direkt ausgesprochen hat, dass kein chemischer Unterschied zwischen lebendem und todtem Protoplasma bestünde, ist wohl richtig; doch schien uns diese Annahme aus seinen Definitionen des lebenden Protoplasma klar hervorzugehen. —

Es hat uns zur Befriedigung gereicht, dass Reinke nach Anstellung unserer Versuche zum Schlusse gelangte, dass seine in vielen Pflanzen beobachtete aldehydartige Substanz[2]) bei unseren Reaktionen nicht zu Grunde liegt; doch will sich dieser Forscher noch nicht unserer Erklärung in allen Punkten anschliessen, und vor der Hand nur eine Eigenschaft des Protoplasmas der Chlorophyll besitzenden Gewächse in jenem Reduktionsvermögen erblicken, weil wir manche Ausnahmefälle beobachtet haben, in denen die Reaktion nicht eintrat.

Dass indess diese Eigenschaft nicht mit der An- oder Abwesenheit von Chlorophyll zusammenhängt, geht daraus hervor, dass wir

---

[1]) Studien über Protoplasma, von J. Reinke und H. Rodewald. Göttingen 1881.

[2]) Durch Aufklärung der Natur jener flüchtigen aldehydartigen Substanzen würde Reinke sich ohne Zweifel ein sehr grosses Verdienst erwerben.

z. B. mit Wurzeln von noch nicht ergrünten Helianthuskeimlingen, mit Pflanzenhaaren, mit Fruchtfleischzellen von Schneebeeren, mit Markstrahlzellen von Pinus und Quercus die Reaktion erhalten haben.

Bei unseren weiteren Versuchen sind wir schliesslich auch auf manche gut reagirende Objekte bei den höheren Pilzen (z. B. *Polyporus dryadeus*) gestossen. Bei manchen Pilzen haben wir eine Reaktion erhalten nach vorausgegangener Behandlung mit einer 1procentigen Lösung von salzsaurem Chinolin[1]). Als wir einmal auf Fäden von *Spirogyra nitida*, welche mit kleinen Pilzn besetzt waren, zuerst diese Lösung, dann nach dem Waschen die Silberlösung wirken liessen, sahen wir zu unserer Ueberraschung, dass der Inhalt sämmtlicher Pilzzellen kohlschwarz geworden war, während die Algen wegen der schwach sauren Reaktion jener Lösung ihre Reagirfähigkeit eingebüsst hatten. Wurde die Chinolinsalzlösung aufs Vierfache verdünnt, so reagirten nachher umgekehrt wohl die Algen mit Silberlösung, aber nicht mehr die Pilze. Spross- und Spaltpilze brachten wir auch bei vielfach abgeänderten Versuchen nicht zum Reagiren. Wie uns ein Experiment mit Sprosshefe zeigte, wirkt die alkalische Silberlösung auf diesen in mancher Beziehung sehr resistenten Organismus sehr rasch tödtlich; denn schon nach einer halben Stunde war Gähr- und Sprossfähigkeit verschwunden. Da aber die Silberreaktion nur bei solchen Objekten gelingt, die sehr langsam absterben und bei denen ein schädlicher Eingriff an einem Punkte nicht sofort die chemische Aenderung des ganzen Protoplasmas der betreffenden Zellen nach sich zieht, so wird das Nichtreagiren der Hefe begreiflich. Solche sensible Objekte fanden wir auch unter den Algen, z. B. *Sphaeroplea annulina*, und es gewährt sicherlich viel Interesse, diese bei Berührung mit dem Silberreagens unter dem Mikroskop fast momentan unter gänzlicher Strukturzerstörung absterben zu sehen. Ebenso sensibel sind viele Infusorien.

Manche Objekte, die sonst gut reagiren, kommen zeitweise in einen solchen Zustand, dass sie sich ebenfalls negativ verhalten, wie z. B. die Alge *Spirogyra* während des Kopulationsaktes. Wir haben bis jetzt in allen Fällen sehr grosser Sensibilität einen Mangel oder nur sehr geringen Gehalt an im äusserst fein vertheilten Zustand im Protoplasma eingebettetem Fett (resp. Lecithin) konstatirt.

Bei manchen Algen (*Nostoc*, *Batrachospermum*) ist die Membran so verschleimt, dass an ein Eindringen des Reagens nicht zu denken ist. Verkorkte und cuticularisirte Membranen bilden ein weiteres Hinderniss. Vielleicht beruht die Thatsache, dass an in Silberlösung

---

[1]) Wir haben früher bereits die Eigenschaft der Alkaloide erwähnt, bei vielen Objekten die Aldehydgruppen im aktiven Eiweiss zu konserviren, bei gleichzeitiger starker Strukturstörung in den Zellen.

gesenkten Helianthuskeimlingen die Schwärzung nur an der Wurzel und nicht am hypocotylen Stengelglied auftritt, ebenfalls auf einer verschiedenen Membranbeschaffenheit der Epidermis beider Organe.

Mit thierischem Protoplasma gelang uns auch bei fortgesetzten Bemühungen die Reaktion nicht, offenbar weil dieses für die sich so langsam vollziehende Reaktion zu rasch abstirbt. Aber auch wenn dieses Hinderniss nicht vorhanden wäre, fragt es sich, ob auf dem von uns gewöhnlich befolgten Wege die Reaktion mit Geweben höherer Thiere erzielt werden könnte; denn Anwesenheit von Chloriden und Phosphaten hebt die Silberreduktion durch Aldehyd auf, wenn nicht der Gehalt des Reagens an fixem Alkali bedeutend vermehrt wird. Eine solche Vermehrung würde aber wieder das Absterben beschleunigen. Die Reaktion mit höheren thierischen Geweben könnte aber auf andere Weise erzielt werden. Bekannt ist ja, dass nach längerer therapeutischer Behandlung mit Silbernitrat [1]), metallisches Silber an zahlreichen Stellen des Körpers abgeschieden wird, unter anderen auch stark im Corium. Bis jetzt ist die Ursache dieser Reaktion nicht bekannt, wir halten jedoch die Vermuthung für nicht unberechtigt, dass hier die Aldehydreaktion des lebenden Protoplasmas vorliegt.

Ein Gehalt an Chloriden erwies sich auch bei der Alge *Nitella* als das Hinderniss der Reagirfähigkeit. Wir brachten diese ziemlich reristente Alge aber zum Reagiren, indem wir unsere gewöhnlich angewandte Silberlösung in concentrirterem Zustand darauf wirken liessen.

Was nun die von uns beobachteten und von Reinke citirten negativen Fälle bei Pisum- und Zeakeimlingen betrifft, so ist der Grund des Nichtreagirens nicht der von Reinke vermuthete. Der Umstand, dass Helianthuskeimlinge reagiren, auch lange bevor eine Spur von Chlorophyll entwickelt ist, während Erbsenkeimlinge in keinem Theile auch nur die geringste Reaktion geben, selbst nach Entwickelung einer beträchtlichen Menge Chlorophyll, ist allein schon ein Beweis, dass An- oder Abwesenheit von Chlorophyll oder die Fähigkeit, Chlorophyll zu bilden, nichts mit der Silberreduktion zu thun hat. Der Grund des Nichtreagirens liegt hier in einer grösseren Sensibilität des Protoplasmas jener Keimlinge. Wir haben schon in anderen Fällen (bei der Alge *Spharoplea*, sowie bei kopulirenden *Spyrogyren*) einen innigen Zusammenhang zwischen der Resistenz und dem Fett- resp. Lecithingehalt des Protoplasmas nachgewiesen. Es lag daher nahe, denselben Grund für das verschiedene Verhalten jener Keimlinge zu vermuthen. In der That bestätigte dies die Behandlung mit 0.1 procentiger Ueberosmiumsäure, welche nach 12 Stunden langer

[1]) Siehe darüber Näheres: Ziemsen's Handbuch der speciellen Pathologie. Bd. XV.

Einwirkung die Epidermiszellen und die nächst tieferen Schichten bei Helianthus tief schwärzte, bei Pisum aber nur blau färbte; im ersten Falle lag Reduktion zu metallischem Osmium durch Fett (resp. Lecithin) vor, im letzteren nur die Reduktion zu Osmiumoxyd durch die beim Eiweisszerfall gebildeten Amidosäuren.[1]) Wir wollen noch bemerken, dass die inneren Zellen, von der Pleromscheide einwärts, meist gar nicht mit Ueberosmiumsäure reagirten, weder auf Fett bei Helianthus, noch auf Amidosäuren bei Pisum.

Wir hoffen somit die Bedenken, die Reinke abhielten, uns volle Zustimmung zu gewähren, beseitigt zu haben; ist es uns ja gelungen, einerseits mit solchen Objekten, die niemals Chlorophyll bilden (Pilzmycelien) und mit solchen, die noch kein Chlorophyll gebildet hatten (Helianthuskeimlinge) eine Reaktion zu erzielen, andererseits bei manchen nicht reagirenden Objekten den Grund für das Misslingen der Reaktion zu eruiren.

München, im März 1882.

---

145. Richard Meyer und Erwin Müller: Synthese der *p*-Propylbenzoësäure.

(Eingegangen am 17. März.)

Die im letzten Hefte von uns angekündigte Synthese der *p*-Normalpropylbenzoësäure ist in der erwarteten Weise vor sich gegangen. Diese Verbindung wurde auf ganz dem gleichen Wege erhalten, wie die synthetische Cuminsäure, also durch Einwirkung von feuchter Kohlensäure auf *p*-Brompropylbenzol und Natrium. Mit Wasserdampf destillirt, zeigte sie sofort den richtigen Schmelzpunkt 140° und krystallisirte aus wässrigem Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln. Bei der Analyse der freien Säure und des Silbersalzes wurden die der Formel $C_{10}H_{12}O_2$ entsprechenden Zahlen erhalten.

Das *p*-Brompropylbenzol wurde bereitet durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf mit Jod versetztes und durch Eis abgekühltes synthetisches Propylbenzol. Es ist eine dem *p*-Bromcumol durchaus gleichende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure *p*-Brombenzoësäure gab. Siedepunkt 220° (corr.).

Eine Wiederholung der Cuminsäuresynthese ist im Gange, und bleiben nähere Mittheilungen bis zur Beendigung dieses und mehrerer damit im Zusammenhang stehender Versuche vorbehalten. Es sei nur

---

[1]) Wir behalten uns vor, über den Nachweis jener Amidosäuren durch Ueberosmiumsäure an anderer Stelle zurückzukommen. Bei fettfreien Keimlingen kann die Verbreitung derselben sehr schön verfolgt werden.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

noch erwähnt, dass die synthetische Cuminsäure bei der Oxydation mit $KMnO_4$ sich genau wie die gewöhnliche verhielt: sie gab, neben kleinen Mengen Terephtalsäure, die durch ihre sehr charakteristische Krystallform und den Schmelzpunkt 155° zu erkennende Oxypropylbenzoësäure, $C_6H_4(COOH)C_3H_6.OH$.

Chur, Chem. Laborator. der Cantonschule, am 14. März 1882.

146. Heinrich Kiliani: Darstellung von Milchsäure.

[Zweite Mittheilung.][1])

(Eingegangen am 18. März.)

Bei einer grösseren Anzahl von neuerdings durchgeführten Versuchen betreffs der Darstellung von Milchsäure haben sich folgende Resultate ergeben:

I. Das beste Rohmaterial ist Invertzucker. Der gewöhnliche käufliche Stärkezucker kann zwar auch ganz gut verwendet werden, giebt aber eine geringere Ausbeute als Invertzucker.

II. Statt Kalihydrat dürfte ausschliesslich Natronhydrat zu verwenden sein. Das Letztere bietet abgesehen von der grösseren Billigkeit noch den Vortheil, dass das beim Neutralisiren entstehende Natriumsulfat den grössten Theil des in der Reaktionsmischung vorhandenen Wassers als Krystallwasser bindet. Der früher (l. c.) erwähnte Gehalt der alkoholischen Lösung an Sulfat kann bei richtiger Manipulation ohne zu grossen Aufwand von Alkohol auf ein Minimum reducirt werden.

III. Es ist nicht vortheilhaft, die ganze alkoholische Lösung mit kohlensaurem Zink zu neutralisiren; das Zinksalz der neben der Milchsäure entstehenden Säure krystallisirt nämlich entweder gar nicht, oder doch sehr schwer und beeinträchtigt zugleich die Krystallisationsfähigkeit des milchsauren Zinks, während die freie Säure, welche überdies durch die Milchsäure aus ihren Salzen frei gemacht wird, in dieser Beziehung nicht so schädlich wirkt.

Auf Grund dieser Resultate habe ich das früher beschriebene Verfahren mehrfach modificirt und schliesslich die nachfolgende Art der Ausführung als die beste gefunden[2]):

500 g Rohrzucker werden mit 250 g Wasser und 10 ccm der später noch zu verwendenden Schwefelsäure in einer Stöpselflasche

[1]) Vgl. diese Berichte XV, 136.

[2]) Ich habe zu meinen Versuchen je 500 g Zucker verwendet, glaube aber, dass das Verfahren mit weit grösseren Quantitäten ebenso gut durchgeführt werden kann.

von ca. 2 L. Inhalt 3 Stunden auf 50° erhitzt. Zu der so erhaltenen, farblosen oder höchstens schwach gelblichen Invertzuckerlösung werden nach dem Erkalten 400 ccm einer Natronlauge, welche durch Auflösen von 1 Th. Aetznatron in 1 Th. Wasser erhalten wurde, in Portionen von je 50 ccm gegeben. Die Lauge setzt sich namentlich anfangs in Form einer schleimigen Masse am Boden an und eine neue Portion soll erst zugegeben werden, wenn durch Umschwenken die Mischung völlig homogen geworden ist. Während des Zusatzes der Lauge kühlt man zweckmässig die Flasche mit kaltem Wasser ab. Die Mischung färbt sich bald und bei zu raschem Zusatze der Lauge kann die Wärmeentwicklung so gross werden, dass die Flüssigkeit fast ins Kochen kommt. Die Ausbeute scheint zwar durch einen solchen Zwischenfall in keiner Weise beeinträchtigt zu werden; doch bilden sich dabei intensiver gefärbte Produkte und das erhaltene Zinksalz ist weniger rein. Schliesslich erwärmt man die Mischung auf 60—70°, bis eine Probe, im kochenden Wasserbade mit Fehling's Lösung erwärmt, diese ohne Abscheidung von Kupferoxydul nur mehr grün färbt. In die erkaltete Mischung lässt man die berechnete Menge einer Schwefelsäure einfliessen, welche durch Vermischen von 3 Th. Schwefelsäure mit 4 Th. Wasser erhalten und durch Titration auf die verwendete Natronlauge eingestellt wurde. Sobald die saure Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, wirft man einen Glaubersalzkrystall in dieselbe und taucht die Flasche in kaltes Wasser, bis sich an der Wand eine dünne Krystallkruste gebildet hat, welche durch rasches Umschütteln loszulösen ist. Abkühlung und Umschütteln werden fortgesetzt, bis eine weitere Krustenbildung nicht mehr stattfindet. Lässt man hierauf die Mischung noch 12—24 Stunden ruhig stehen, so erscheint der Inhalt der Flasche als ein Krystallkuchen, der von rother Flüssigkeit durchtränkt ist. Dann giebt man unter Umschütteln 93procentigen Weingeist hinzu, bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr erfolgt. Das ausgeschiedene Glaubersalz wird vermittelst eines Saugfilters von der alkoholischen Lösung getrennt und kann mit relativ sehr wenig Weingeist völlig ausgewaschen werden. Die Hälfte der alkoholischen Lösung wird mit kohlensaurem Zink im Wasserbade neutralisirt, kochend heiss filtrirt und mit der anderen Hälfte vereinigt. Die Krystallisation beginnt in der Regel sofort nach dem Erkalten und ist nach ca. 36stündigen Stehen der Lösung beendigt. Das so erhaltene milchsaure Zink kann man durch Absaugen und namentlich scharfes Abpressen leicht so weit von der Mutterlauge befreien, dass es nach einmaligem Umkrystallisiren rein ist. (Gefunden für das lufttrockene Salz 18.34 pCt. H_2O, für das bis 110° getrocknete Salz 33.27 pCt. ZnO; berechnet 18.18 pCt. H_2O, 33.33 pCt. ZnO). Das Gewicht der 1. Krystallisation beträgt 30—40 pCt. des angewendeten Zuckers. Die concentrirte Mutterlauge liefert noch eine weitere Portion Zinksalz, welches

ebenfalls nach einmaligem Umkrystallisiren bei der Analyse gut stimmende Zahlen gab, obgleich es noch etwas gelblich war. (Gefunden 18.25 pCt. H_2O, 33.17 pCt. ZnO). Sollte eine Probe der Mutterlauge dieser 2. Krystallisation beim Schütteln mit Aether an den letzteren freie Milchsäure abgeben, so kocht man die Hälfte derselben nochmals mit überschüssigem Zinkcarbonat, um dann nach Vereinigung des Filtrates mit der anderen Hälfte noch eine Krystallisation zu erhalten.

München, den 15. März 1882.

147. Heinrich Kiliani: Beitrag zur Kenntniss des Saccharins.

(Eingegangen am 18. März.)

Im Anschluss an die in vorstehender Mittheilung besprochenen Versuche über »Darstellung von Milchsäure« habe ich auch unter den Produkten der Einwirkung von Kalkhydrat auf Invertzucker nach Milchsäure gesucht und gefunden, dass diese Säure in der That durch Kalkhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur gebildet wird.

Hierbei gewann ich das von Peligot entdeckte und von Scheibler[1]) besser charakterisirte Saccharin als Nebenprodukt, dessen Schmelzpunkt, Drehungsvermögen und Zusammensetzung völlig den Angaben Scheibler's entsprachen. Betreffs der Eigenschaften desselben kann ich hinzufügen, dass man das Saccharin aus concentrirter, wässriger Lösung durch Aether ausziehen kann, auch wenn die Lösung durch kohlensaures Natron in der Kälte stark alkalisch gemacht wurde.

Ich habe dann das Verhalten des Saccharins zu Silberoxyd in folgender Weise untersucht:

Eine Lösung von 3 g Saccharin in 100 ccm Wasser wurde mit 20 g Silberoxyd 14 Stunden im Wasserbade auf circa 50° erwärmt[2]). Aus der vom ausgeschiedenen Silber abfiltrirten Flüssigkeit wurde das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat destillirt. Im Destillate konnte durch die Quecksilberchloridreaktion etwas Ameisensäure nachgewiesen werden. Die Hauptportion des Destillates wurde mit kohlensaurem Silber gekocht und im Filtrate eine reichliche Krystallisation von essigsaurem Silber erhalten.

0.1743 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0.1129 g Ag oder 64.77 pCt.; berechnet 64.66 pCt.

Die in der Retorte verbliebene Flüssigkeit wurde behufs völliger Entfernung der flüchtigen Säuren verdampft, die wässrige Lösung des

[1]) Diese Berichte XIII, 2212.

[2]) Dabei findet lebhafte Kohlensäureentwicklung statt.

Rückstandes mit kohlensaurem Kalk geschüttelt, das Filtrat concentrirt und mit Alkohol vermischt, wodurch glycolsaurer Kalk ausgefällt wurde.

0.2151 g des einmal umkrystallisirten, im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0.0495 g CaO oder 23.01 pCt. Ber. für $(C_2H_3O_3)_2Ca . 3H_2O$ 22.95 pCt. CaO.

Die alkoholische Lösung enthielt unverändertes Saccharin.

Demnach unterscheidet sich das Saccharin in seinem Verhalten zu Silberoxyd wesentlich von Dextrose und Levulose. Diese liefern, wie ich früher gezeigt habe, bei dieser Oxydation neben Kohlensäure, Oxalsäure und Spuren von Ameisensäure nur Glycolsäure, während aus dem Saccharin neben dieser Säure noch Essigsäure entsteht. Dieses Resultat scheint mir darauf hinzudeuten, dass das Saccharin eine Methylgruppe enthält, um so mehr, als auch bei der Oxydation desselben mit Chamäleon nicht blos Kohlensäure und Wasser, wie Peligot angiebt [1]), sondern ebenfalls Essigsäure gebildet wird.

München, den 15. März 1882.

148. S. Kalischer: Ueber die Molekularstruktur der Metalle.

(Vorgetragen unter Vorzeigung der im Folgenden erwähnten Metalle von dem als Gast anwesenden Verfasser in der Sitzung vom 13. März.)

Fast alle Metalle sind in vollkommener Krystallform oder in krystallinischem Zustande bekannt, wie sie entweder beim Erstarren nach dem Schmelzen oder durch Fällung aus Salzen, sei es direkt durch Einwirkung chemischer Reagentien, sei es auf elektrolytischem Wege, erhalten werden. Dagegen gelten die Metalle in gewalzter Form, die Metallbleche, und die Drähte als unkrystallinisch, oder es liegen mit einer einzigen später zu erwähnenden Ausnahme überhaupt keine Beobachtungen über die Molekularstruktur der Metalle in diesen Formen vor. Ich habe nun im Anschluss an meine Arbeit über den Einfluss der Wärme auf die Molekularstruktur des Zinks [2]) ausgedehnte Untersuchungen über jenen Gegenstand angestellt, deren überraschende Ergebnisse in Folgendem mitgetheilt werden sollen.

In der eben erwähnten Arbeit habe ich gezeigt, dass das gewalzte Zink, an und für sich unkrystallinisch, durch Erwärmen über 150° krystallinisch wird, und dass sich die krystallinische Struktur desselben durch Anätzen, am besten mit Kupfervitriollösung, leicht nach-

[1]) Compt. rend. 90, 1142.

[2]) Diese Berichte XIV, 2747. — Carl's Repertorium der Physik XVIII, 193.

weisen lässt. Die von mir daselbst geäusserte Vermuthung, dass das Cadmium, welches so viele Analogien mit dem Zink darbietet, sich auch in dieser Beziehung demselben ähnlich verhalten dürfte, lag nahe genug, um so mehr, als es auch mit dem Zink die ausserordentliche Neigung, beim Erstarren zu krystallisiren, theilt. Allein es unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass es durch das Walzen seine krystallinische Struktur nicht völlig verliert. Cadmiumblech von 0.19 mm Dicke ist noch krystallinisch, und es ist wahrscheinlich, dass selbst noch dünner gewalztes Cadmium seine krystallinische Struktur beibehält, da dieselbe durch Aushämmern des Bleches von oben genannter zu 0.08 mm Dicke nicht völlig vernichtet wird. Wie beim Zink kann auch hier die krystallinische Struktur, welche durch Erwärmen des Cadmiums auf 200—250° deutlicher und schöner wird, durch Aetzen mit Kupfervitriollösung leicht und rasch sichtbar gemacht werden. Auch Schwefelsäure, der einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt werden, ist hierzu wohl geeignet. Dass übrigens das Cadmium wie das Zinn und das Zink »schreit«, ist in den chemischen Handbüchern von Gmelin und Berzelius und in dem »Dictionary of Chemistry« angegeben; auffälligerweise fehlt diese Notiz in anderen ausführlichen Handbüchern, wie im Graham-Otto und in dem »Neuen Handwörterbuch der Chemie.«

Das Zinn kommt im Handel als Blech wohl gar nicht vor. Ich habe es mir, wie das Cadmium, aus einer Stange walzen lassen und die krystallinische Struktur des gewalzten Zinns ebenfalls durch Aetzen mit Kupfervitriol oder Säuren nachgewiesen. Wird dasselbe auf etwa 200° erwärmt, so unterscheidet sich die Krystallisation erheblich von derjenigen des vorher nicht erwärmten Zinns, indem erstere das Aussehen gewinnt, welches man als moiré métallique bezeichnet hat. Im Handel kommen verzinnte Geräthschaften vor, denen diese Krystallisation durch Aetzen ertheilt wird, doch geschieht das Verzinnen selbst entweder durch Giessen oder auf nassem Wege.

Am Eisenblech und Kupferblech glaubte ich zuerst Spuren einer krystallinischen Struktur wahrzunehmen, als ich sie 24 Stunden in Salzsäure, beziehentlich Salpetersäure liess. Der unzweifelhafte Nachweis gelang mir, als ich die genannten Metallbleche zu positiven Elektroden eines galvanischen Stromes in geeigneten Salzlösungen machte. Als solche wandte ich für das Eisen Kaliumsulfat und Eisenvitriol an, welche ein gutes Resultat geben. Dabei ist kein Unterschied wahrzunehmen, ob das Eisen vorher ausgeglüht wird oder nicht. Auch concentrirte Salzsäure ist wohl geeignet, die krystallinische Struktur des Eisenblechs wahrnehmen zu lassen. Das dünnste Eisenblech, welches ich bisher zu untersuchen Gelegenheit hatte, und das krystallinische Struktur besitzt, hatte eine Dicke von 0.63 mm. Dagegen zeigt Stahlblech keine Spur einer solchen.

Die krystallinische Struktur des gewalzten Kupfers, gleichviel ob es geglüht worden oder nicht, lässt sich am schnellsten nachweisen, wenn es als positive Elektrode in Kupfernitrat dient. Kupfervitriol oder ein anderes Sulfat ist gleichfalls geeignet, doch dauert es unter gleichen Umständen etwas länger, weil die Schwefelsäure das Kupfer weniger leicht löst. Ohne Anwendung des Stromes gelingt der Nachweis sehr leicht, wenn das Kupfer in eine mässig concentrirte Lösung von Eisenchlorid getaucht wird; auch Ammoniak macht die krystallinische Struktur sichtbar. Kupferblech von 0.3 mm Dicke, das dünnste welches ich ausser dem alsbald zu nennenden zu untersuchen Gelegenheit hatte, zeigt noch völlig deutlich krystallinische Struktur, aber das sogenannte Schablonenkupfer, welches eine Dicke von nur 0.08 mm hat, nicht mehr; vielmehr behält es, angeätzt, eine vollkommen glatte Oberfläche. Unter dem Einfluss der Wärme jedoch, wenn das Schablonenkupfer kurze Zeit in die Flamme gehalten wird, so dass es eben zu glühen anfängt, nimmt dasselbe den krystallinischen Zustand an.

Wie das Kupfer zeigen auch viele seiner Legirungen mit Zink und Zinn im gewalzten Zustande krystallinische Struktur. Dieselbe lässt sich beim Messing sehr leicht unter Anwendung eines galvanischen Stromes nachweisen, wenn dasselbe die positive Elektrode in Kupfervitriol oder Kupfernitrat oder irgend einem anderen schwefelsauren oder salpetersauren Salze bildet. Dasselbe leistet ohne Strom Eisenchlorid oder in etwas längerer Dauer freie Säure. Das dünnste Messing, welches ich bisher zu untersuchen in der Lage war, und das krystallinisch ist, hat eine Dicke von 0.2 mm. Indessen besitzen nicht alle Kupfer-Zinklegirungen im gewalzten Zustande krystallinische Struktur, welche vielmehr von der Zusammensetzung abzuhängen scheint.

Unter den verschiedenen von mir untersuchten Messingsorten war mir von vieren die Zusammensetzung durch die Liberalität der Bezugsquelle bekannt. Dieselbe ist wie folgt:

pCt.	I	II	III	IV
Cu	66	62.5	60	56 8
Zn	34	37.5	40	43.2

Bleche von I und II sind unzweifelhaft krystallinisch. Bleche von III scheinen unter dem Mikroskop Spuren einer krystallinischen Struktur zu zeigen. Ich muss jedoch bemerken, dass die Unterscheidung unter dem Mikroskop selbst in den Fällen, wo die krystallinische Struktur mit blossem Auge unzweifelhaft erkennbar ist, ausserordent-

lich schwierig ist. IV ist nicht krystallinisch und wird es auch durch Glühen nicht. Dasselbe zeigt, wenn es nur ein wenig angeätzt wird, kleine Aetzfiguren auf der Oberfläche, welche wohl die Ungleichartigkeit der Masse zu offenbaren scheinen, aber nicht berechtigen, das Blech als krystallinisch anzusehen. Ich hatte endlich Gelegenheit, eine Kupfer-Zinklegirung zu untersuchen, welche nach Angabe der Bezugsquelle aus 78.78 pCt. Cu und 21.22 pCt. Zn besteht und im Handel als Bronze bezeichnet wird, an welcher ich eine krystallinische Struktur nicht wahrnehmen konnte. Es scheint demnach ein mittlerer Gehalt an Zink die krystallinische Struktur der Kupfer-Zinklegirungen im gewalzten Zustande zu begünstigen. Das zuletzt genannte Blech hatte eine Dicke von 0.5 mm, und das Gussstück, aus welchem ich mir ersteres habe walzen lassen, eine Dicke von 2.6 mm.

Alle Tombackbleche, die ich untersucht habe, erwiesen sich als krystallinisch. Von dreien war mir die Zusammensetzung bekannt, nämlich:

pCt.	I	II	III
Cu	73.74	80.38	90.09
Zn	25.96	19.29	9.91
Sn	0.30	0.33	—

Dagegen vermochte ich an zwei Legirungen, die neben Kupfer und Zink erheblichere Mengen Zinn enthalten, als die zuletzt genannten, und welche bekanntlich, wie die reinen Kupferzinnlegirungen in der Technik als Bronze bezeichnet werden, durch die gleiche Behandlung wie bei den vorerwähnten Metallen eine krystallinische Struktur nicht nachzuweisen. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

pCt.	I	II
Cu	90	88.23
Zn	5	8.82
Sn	5	2.95

Die Gussstücke, aus denen ich mir Streifen von 0.5 mm Dicke walzen liess, waren 1.6 beziehungsweise 1.1 mm stark.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass in den bisher betrachteten Fällen der galvanische Strom als solcher keinen Einfluss auf das Auftreten der Krystallisation hat. Denn die Intensitätsänderung desselben hat nur eine beschleunigende oder verzögernde Wirkung,

ändert aber nicht das Aussehen der als Anoden dienenden Metalle; ferner kommt es bei der Wahl der Salzlösungen nur darauf an, dass der elektronegative Bestandtheil derselben lösend wirkt auf das Metall der Anode, und endlich leisten, wie erwähnt, freie Säuren oder unter Umständen Salzlösungen ohne Anwendung eines Stromes dasselbe, während diejenigen Metalle, welche, durch freie Säuren oder Salzlösungen geätzt, kein krystallinisches Aussehen zeigen, dasselbe auch nicht unter Einfluss eines galvanischen Stromes annehmen. Man kommt mit demselben nur oftmals rascher zum Ziele, wohl weil die Einwirkung gleichmässiger und in dem Maasse als der Elektrolyt zersetzt wird, vor sich geht, und zwar wird stets diejenige Seite der Anode zuerst angegriffen, welche der anderen Elektrode zugewandt ist.

Gewalztes Blei ist krystallinisch, wie sich durch Anätzen in verdünnter Salpetersäure leicht nachweisen lässt.

Gewalztes, chemisch reines Silber, das ich in Streifen von 0.5 und 0.3 mm Dicke untersucht habe, ist nicht krystallinisch, wohl aber, wenn es zur Rothgluth erhitzt wird. Die Krystallisation, welche durch Anätzen mit Salpetersäure auftritt, hat ein geblümtes Aussehen; um sie deutlich hervorzurufen, muss die Säure ziemlich concentrirt und bei gewöhnlicher Temperatur angewandt werden.

Auch gewalztes Gold (fein) von 0.25 mm Dicke ist an und für sich nicht krystallinisch, wird es aber zur Rothgluth erhitzt, so geht es in den krystallinischen Zustand über, welcher durch Anätzen mit gelinde erwärmtem Königswasser sichtbar gemacht werden kann. Selbst Goldfolie von nur 0.03 mm Dicke wird unter dem Einfluss der Wärme krystallinisch.

Was das Platin betrifft, so liegt eine Beobachtung von Phipson vor, nach welcher eine Platinplatte, die er etwa zwei Monate lang der Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Salzsäure bei mässiger Wärme ausgesetzt gelassen hatte, eine vollkommen krystallinische Oberfläche zeigte, welche, wie es unter geeigneter Vergrösserung sich erwies, aus zahllosen oktaëdrischen und tetraëdrischen Schüppchen bestand [1]). Noble hat beim Kochen von Platinstückchen mit dem Gemisch der genannten Säuren während einiger Stunden eine ähnliche Veränderung der Oberfläche jener beobachtet [2]). Es ist recht auffallend, dass Phipson so lange Zeit zu seiner Beobachtung brauchte. In der That habe ich, ohne von derselben etwas zu wissen, die »Schüppchen« beobachtet, als ich Platinblech 24 Stunden in Königswasser bei gewöhnlicher Temperatur gelassen hatte. Erwärmt man

---

[1]) Jahresberichte über d. Fortschritte d. Chemie 1862, S. 229. Chemical News V, 144.

[2]) Jahresberichte über d. Fortschritte d. Chemie 1862, S. 229. Chemical News V, 168.

dasselbe, so erkennt man in wenigen Minuten, dass Platinblech krystallinisch ist. Selbst Platinfolie von 0.025 mm Dicke, die dünnste, welche ich untersucht habe, besitzt krystallinische Struktur; das Aussehen der angeätzten Oberfläche der letzteren ist moireeartig.

Neusilberblech besitzt ebenfalls krystallinische Struktur. Ich habe Anfangs kaum Spuren derselben wahrgenommen, als ich das Neusilber zur Anode in Kupfernitrat machte, wobei ein Daniell'sches Element als Stromquelle diente, während sie unverkennbar war, wenn das Neusilber vorher stark geglüht worden war, obschon die so angeätzte Oberfläche stets amorphe Stellen neben solchen von krystallinischem Aussehen zeigte. Indessen beweist die Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, dass das gewalzte Neusilber an und für sich krystallinisch ist.

Dagegen erwiesen sich als unkrystallinisch: Nickel, welches ich in Streifen von 1 mm Dicke untersuchte; Aluminium in Platten von 3.1 mm Dicke und dünneren Blechen; Magnesium, welches ich jedoch nur in Band von 0.17 mm Dicke zu untersuchen in der Lage war. Cobalt ist zu spröde, um sich walzen zu lassen, aber ich will vorwegnehmen, dass es auch in Barren unkrystallinisch ist.

Die hier nicht erwähnten Metalle habe ich bisher zu untersuchen keine Gelegenheit gehabt.

Es ist bisher stillschweigend vorausgesetzt worden, dass die Metalle, welche im gewalzten Zustande krystallinisch sind, oder es unter dem Einfluss der Wärme werden, auch in gegossenem Zustande krystallinisch sind, oder mit anderen Worten, dass das Material, aus welchem die Metallbleche hergestellt werden, selbst eine krystallinische Struktur besitzt. So unwahrscheinlich auch die entgegengesetzte Annahme ist, so wäre es doch denkbar, dass die Metalle durch die mechanische Einwirkung des Walzens erst krystallinisch werden. Denn es wird beispielsweise allgemein angenommen, dass das geschmiedete Eisen durch andauernde mechanische Erschütterung krystallinisch wird[1]). Indessen würden gegen jene Annahme von vornherein mehrere der hier mitgetheilten Thatsachen sprechen: so, dass das Zink, welches ja eine so ausserordentliche Neigung zum krystallisiren hat, durch das Walzen seine krystallinische Struktur unzweifelhaft verliert und dieselbe erst unter dem Einfluss einer höheren Temperatur wieder annimmt, dass ebenso gewalztes Gold und Silber nicht krystallinisch sind, es

[1]) Ich will bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen zu bemerken, dass auch das geschmiedete Eisen von fadiger sehniger Textur, wie die Behandlung desselben mit concentrirter Salzsäure ergibt, krystallinische Struktur besitzt. Diese kann daher nicht die Ursache des Brüchigwerdens durch mechanische Erschütterung sein. Es ist mir vielmehr wahrscheinlich, dass die Lockerung des Zusammenhangs durch eine Aenderung der Textur bedingt ist.

aber unter dem Einfluss der Wärme werden, und dass endlich sehr dünn gewalztes Kupfer an und für sich nicht krystallinisch ist, während dickeres Blech eine krystallinische Struktur besitzt.

Um jedoch die hier aufgeworfene Frage auf direktem Wege zu entscheiden, habe ich von einigen Metallen Gussstücke in derselben Weise wie die aus diesem Material hergestellten Bleche untersucht. Ich habe mir von einem kleinen Kupferblock, wie er im Handel vorkommt, dünne Platten gesägt, um sie als positive Elektroden in Kupfervitriol oder Kupfernitrat anzuwenden, und gefunden, dass sie dieselbe krystallinische Struktur zeigen, wie das gewalzte Metall.

Auf dieselbe Weise konnte ich constatiren, dass alle oben erwähnten Messingsorten, von denen ich Bleche auf ihre Molekularstruktur untersuchte, in gegossenem Zustande krystallinisch sind. Merkwürdigerweise ist das Aussehen der geätzten Flächen moireeartig, oder genauer so, als wenn Krystalle oder krystallinische Theilchen in einer sonst amorphen Masse eingesprengt wären. Auch die mit III. und IV. bezeichneten Messingsorten haben in Gussstücken, wenn sie angeätzt werden, dasselbe Aussehen wie die anderen, und das Gleiche gilt auch von den Bronzesorten, an denen ich, wie erwähnt, im gewalzten Zustande eine krystallinische Struktur nicht nachweisen konnte.

Auch Walzeisen erweist sich durch Anätzen mit concentrirter Salzsäure als krystallinisch.

Dass das Zinn in Barren krystallinisch ist, ist bekannt, und am Zink und Cadmium lässt sich die krystallinische Struktur in Barren, wie auf dem Bruche, so auch durch Anätzen leicht wahrnehmen.

Dagegen ist am Aluminium, das im gewalzten Zustande unkrystallinisch ist, auch in Barrenform, und am Nickel in Würfeln eine krystallinische Struktur durch Aetzen nicht zu erkennen.

Von grossem theoretischen Interesse ist die Frage nach der Molekularstruktur der Metalle in Form von Drähten, da neben der Natur ihrer Substanz die Molekularstruktur ohne Zweifel der einflussreichste Faktor ist, von welchem ihre elektrische Leitungsfähigkeit abhängt. Die Frage erscheint von um so grösserem Interesse als bekanntlich die Leitungsfähigkeit vieler Drähte durch Erwärmen und Glühen geändert, oft nicht unbedeutend erhöht wird. So ist nach Siemens[1]) das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten harter und weicher, ausgeglühter Drähte folgendes:

	Silber	Kupfer	Platin	Messing
durchschnittlich	100 : 110	100 : 106	100 : 100,3	100 : 118

Nach Matthiessen[2]) erhöht sich die Leitungsfähigkeit des geglühten Silbers gegen hartgezogenen Draht um 6—10 pCt., die des Kupfers um 2.2 pCt. und die des Goldes um 1.3 pCt.

[1]) Pogg. Ann. CX, 18.
[2]) Pogg. Ann. CXVIII, 363; CX. 222.

Es erscheint mir daher von nicht geringer Bedeutung, dass nach meinen Beobachtungen die Drähte von Platin[1]), Gold und Silber, an und für sich unkrystallinisch, durch Erhitzen zur Rothgluth krystallinisch werden, wie sich durch Behandlung derselben mit Königswasser, resp. Salpetersäure nachweisen lässt, und es darf wohl dieser Aenderung der Molekularstruktur die erhöhte Leitungsfähigkeit zugeschrieben werden. Der Golddraht und Platindraht hatte einen Durchmesser von 0.5 mm, der Silberdraht, an welchem die Krystallisation sehr schön auftrat, einen Durchmesser von 1.5 mm, während ich dieselbe an Drähten von 0.5 mm Durchmesser nicht deutlich wahrzunehmen vermag.

Kupfer- und Messingdrähte werden zwar durch Glühen nicht krystallinisch, aber dennoch lässt sich unter dem Mikroskop ein Unterschied in der Molekularstruktur geglühter und ungeglühter Drähte, die in gleicher Weise geätzt werden, wahrnehmen. Insbesondere finde ich diesen Unterschied bei Kupferdrähten deutlich. Ungeglühter Kupferdraht hat eine streifige Textur, geglühter Draht zeigt eine Aggregation von Theilchen, die, bei aller Unregelmässigkeit der Aneinanderlagerung und Verschiedenheit des Aussehens, sich dennoch einer bestimmten Gestalt zu nähern scheinen. Messingdrähte geben ein ähnliches Bild, doch ist der Unterschied, wie erwähnt, nicht so deutlich ausgesprochen, wie beim Kupferdraht.

Schon früher habe ich gefunden, dass der Zinkdraht durch Erwärmen krystallinisch wird und dass die Leitungsfähigkeit des auf 300° erwärmten und hierdurch krystallinisch gewordenen Zinkdrahtes um etwa 3 pCt. grösser ist als die des gewöhnlichen Drahtes [2]). Wenn übrigens Matthiessen die Leitungsfähigkeit des Zinkdrahtes nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° nicht verändert fand, so erklärt sich diese Abweichung zum Theil daraus, dass Matthiessen chemisch reines Metall anwandte, und seine Drähte nicht gezogen, sondern gepresst waren. Die Molekularstruktur der durch Pressung hergestellten

[1]) In Betreff des Platins hat Noguès (Compt. Rend. XLVII, 822; Jahresberichte über d. Fortschr. d. Chemie 1858, S. 209) die Beobachtung gemacht, dass 2—3 mm dicke Platindrähte, welche mehrere Tage, während jedes Tages 6—8 Stunden, in einer Flamme von Wasserstoff, der einige Procent Kohlenoxyd und sehr kleine Mengen Kohlensäure enthält, die übrigens nur dazu dient, durch ihre Unverbrennlichkeit zu verhindern, dass die Temperatur zu rasch steigt, zur Rothgluth erhitzt werden, auf der Oberfläche und durch die ganze Masse hindurch krystallinisch werden, und zwar geben sich die Krystalle als in einander verstrickte Würfel oder reguläre Oktaëder deutlich zu erkennen. — Wie jedoch oben mitgetheilt, bedarf es nur eines ganz kurzen Rothglühens des Platindrahtes in einer gewönlichen Gasflamme, um die krystallinische Struktur anzunehmen, die durch Aetzen mit Königswasser sichtbar wird.

[2]) Diese Berichte XIV, 2750 f. Carl's Repertorium d. Physik XVIII, 196 f.

Drähte mag aber an und für sich eine andere sein als die der gezogenen Drähte; übrigens werden letztere auch bei längerem Erhitzen auf 100° nicht krystallinisch, sondern es gehört eine beträchtlich höhere Temperatur dazu.

Auch Cadmiumdraht wird durch Erwärmen über 150° krystallinisch. Um die krystallinische Struktur durch Aetzen mit Kupfervitriol sichtbar zu machen, empfiehlt es sich, die Lösung recht verdünnt anzuwenden. Was das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten des krystallinischen und des gewöhnlichen Drahtes betrifft, so habe ich nach dem Erwärmen des Drahtes bald gar keine Aenderung, bald eine geringe Abnahme, bald eine geringe Zunahme des Widerstandes gefunden. Dieses eigenthümliche Verhalten des Cadmiumdrahtes veranlasste mich eine grössere Anzahl von Messungen unter verschiedenen Bedingungen auszuführen, um so mehr als diejenigen von Matthiessen, wie er bemerkt, verloren gegangen sind; aber das Resultat war immer dasselbe. Durchschnittlich ergiebt sich eine geringe Abnahme des Widerstandes, während Matthiessen eine sehr geringe Abnahme der Leitungsfähigkeit nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° gefunden hat. Indessen waren seine Drähte aus chemisch reinem Metall durch Pressung hergestellt, und dass die Molekularstruktur derselben eine andere war als die der meinigen, folgt daraus, dass Matthiessen von seinen Drähten angiebt, dass sie durch Erwärmen spröde wurden, während die aus käuflichem Metall gezogenen Drähte durch Erwärmen noch sehr viel weicher werden als sie es ohnehin schon sind.

In der folgenden Tabelle gibt die Columne I die Länge der Drähte in Millimetern, II den Widerstand in Siemens'schen Einheiten vor dem Erwärmen, III nach Erwärmung im Luftbade, in IV und V sind diese Widerstände pro Meter angegeben resp. berechnet. Die Messungen wurden vermittels der Wheatstone'schen Brücke und im Uebrigen ganz so wie diejenigen des Widerstandes des Zinkdrahtes ausgeführt.

A. Durchmesser 0.63 mm. Die Drähte wurden nach der ersten Messung auf 250° erwärmt.

I	II	III	IV	V
500	0.11296	0.11265	0.22592	0.22530
500	0.11339	0.11265	0.22658	0.22530
941	0.21543	0.21565	0.22893	0.22917
500	0.11513	0.11656	0.23026	0.23312
500	0.11607	0.11420	0.23214	0.22840
1000	0.22750	0.22771	0.22750	0.22771
		Mittel	0.22855	0.22816,

woraus sich eine Abnahme des Widerstandes um 0.17 pCt. ergiebt.

B. Durchmesser 0.53 — 0.52 mm. Die Drähte nach der ersten Messung auf 200 — 217° erwärmt.

I	II	III	IV	V
500	0.16244	0.16009	0.32488	0.32018
500	0.16346	0.16624	0.32692	0.33248
750	0.24688	0.24432	0.32900	0.32576
450	0.14613	0.14613	0.32472	0.32472
400	0.13058	0.13122	0.32640	0.32804
500	0.16346	0.16346	0.32692	0.32692
500	0.16312	0.16009	0.32624	0.32018
500	0.16177	0.16245	0.32354	0.32490
600	0.19545	0.19580	0.32570	0.32633
		Mittel	0.32603	0.32550,

woraus sich eine Abnahme des Widerstandes um 0.16 pCt. ergiebt.

C. Durchmesser 0.48 — 0.49 mm. Die Drähte nach der ersten Messung auf 150 — 155° erwärmt.

I	II	III	IV	V
377	0.15506	0.15506	0.41129	0.41129
363	0.15373	0.15181	0.42341	0.41792
400	0.16279	0.16177	0.40699	0.40442
393	0.16015	0.16207	0.40750	0.41238
		Mittel	0.41229	0.41150,

woraus sich eine Abnahme des Widerstandes um 0.19 pCt. ergiebt.

Die Temperatur war ungefähr 24° und schwankte nur um einige Zehntel Grad. Die Abweichung der einzelnen Werthe untereinander erkläre ich mir zum Theil daraus, dass der Querschnitt der zu jeder dieser Gruppen gehörigen Drähte nicht ganz gleich war. In Folge der grossen Dehnbarkeit des Cadmiumdrahtes erhält nämlich beim Ziehen desselben das vordere Ende stets einen kleineren Durchmesser als das hintere, und die Differenz wächst natürlich mit der Länge. Obschon ich, als ich dies wahrnahm, stets nur geringe Längen von höchstens 1 Meter zog und sie abschnitt, war eine Ungleichheit des Durchmessers doch nicht ganz zu vermeiden. Im Uebrigen glaube ich über die Struktur des Cadmiumdrahtes noch Folgendes sagen zu dürfen. Unter allen von mir untersuchten Drähten kommt die Molekularstruktur des Cadmium-

drahtes, nach den angeätzten Flächen desselben zu urtheilen, der krystallinischen am nächsten. Die Aenderung der Molekularstruktur unter Einfluss der Wärme ist daher gering, und daraus mag sich auch die geringe Aenderung der Leitungsfähigkeit erklären.

Zwischen geglühtem und ungeglühtem Eisen- und Stahldraht habe ich einen Unterschied der Molekularstruktur nicht wahrzunehmen vermocht.

Ich glaube somit als Resultat der vorliegenden Untersuchungen aussprechen zu dürfen, dass der krystallische oder krystallinische der natürliche Zustand der meisten Metalle ist, der ihnen durch mechanische Einwirkung, den einen leicht, den anderen schwer, einigen vielleicht gar nicht genommen werden kann, und in den viele von ihnen unter Einfluss der Wärme wieder übergeführt werden können. Aus der unter diesem Einfluss erfolgenden Annahme der krystallinischen Struktur der Drähte einiger Metalle erklärt sich mindestens zum Theil die grössere elektrische Leitungsfähigkeit derselben, die sie durch Erwärmen, Glühen erlangen.

Es dürfte übrigens von Interesse sein, auch mit Rücksicht auf die in neuerer Zeit bestrittene Behauptung von der Constanz des Verhältnisses der Leitungsfähigkeit der Metalle für Elektricität und Wärme [1]), zu untersuchen, ob auch die Leitungsfähigkeit der Drähte für Wärme durch Erwärmen und Glühen analoge Aenderungen erfährt, wie ihr elektrisches Leitungsvermögen.

Schliesslich möchte ich noch darauf hinweisen, dass die Methode des Aetzens, von den Mineralogen vielfach angewandt, von den Physikern und Chemikern bisher wenig geübt zu sein scheint. Durch die vorliegenden Untersuchungen glaube ich aber die Fruchtbarkeit dieser Methode zur Erkenntniss der Molekularstruktur dargethan zu haben. Sie dürfte auch geeignet sein, manche andere Aufschlüsse über die Constitution der Körper zu gewähren, z. B. über den Grad der Homogenität einer zusammengesetzten Masse. So habe ich beispielsweise beobachtet, dass Gusstücke des oben mit III bezeichneten Messings mit der Dauer des Aetzens unter Einfluss des galvanischen Stromes abwechselnd roth und wieder gelb wurden; auch war das Aussehen der angeätzten Fläche nicht immer krystallinisch, sondern zuweilen amorph. Ich würde mich freuen, durch diese Arbeit Andere zu ähnlichen Untersuchungen angeregt zu haben.

---

[1]) H. F. Weber, Monatsberichte d. Berl. Akad. 1880, Mai, S. 457. Vergl. Kirchhoff u. Hansemann, Monatsber. d. Berl. Akad. 12. Mai 1881; Wiedemann's Ann. XIII, 406, und Lorenz, Wiedemann's Ann. XIII, 422 und 582.

149. P. Latschinoff: Ueber die Isocholansäure.

(Eingegangen am 18. März.)

Die Cholansäure und ihre Salze sind zuerst von Tappeiner beschrieben worden. In der Folge hatte ich Gelegenheit seine Beobachtungen, jedoch nur im Allgemeinen zu bestätigen, worüber ich in meiner Arbeit: »Ueber die Cholecamphersäure und ihre Beziehung zur Cholansäure« berichtete. (Journ. d. russ. chem. Ges. XII, 262. Diese Berichte XIII, 1052).

Die Ursache wesshalb meine Beobachtungen in einigen Punkten, namentlich in Bezug auf den Krystallwassergehalt des Baryumsalzes und die Einwirkung der Salpetersäure auf die Cholansäure von denen Tappeiner's abweichen, hat sich nun aufgeklärt: Tappeiner hatte aller Wahrscheinlichkeit nach ein Gemenge zweier Isomerer der Cholansäure in Händen. — In der That habe ich mich davon überzeugt, dass bei der Oxydation von Cholsäure sowohl vermittelst Chamaeleon, als auch mit Chromsäuremischung, neben der Cholansäure stets, wenn auch verhältnissmässig in geringer Menge (aus 100 g Cholsäure — 1 g) noch eine andere jener isomere, bis jetzt noch unbekannte Säure gebildet werde. — Darstellung und die Beschreibung der Eigenschaften dieser neuen Säure soll Gegenstand vorliegender Mittheilung bilden.

Die wichtigsten Unterschiede zwischen der Isocholansäure und der Cholansäure bestehen in Folgendem:

1. Das Baryumsalz ist nicht nur in heissem sondern auch in kaltem Wasser schwer löslich, während sich cholansaures Baryum leicht in kaltem Wasser löst.

2. Eine Lösung von isocholansaurem Baryum wird beim Durchleiten von Kohlensäure nicht gefällt, oder richtiger gesagt, giebt selbst nach anhaltendem Behandeln mit Kohlensäure eine kaum merkliche Trübung, deren Menge so gering ist, dass sie nicht einmal auf dem Filter gesammelt werden kann. Unter denselben Bedingungen erhält man aus cholansaurem Baryum einen reichlichen Niederschlag des sauren Salzes.

3. Die Isocholansäure bildet ein charakteristisches, gut krystallisirendes, saures Kaliumsalz, welches in Wasser schwer, noch schwerer in Alkohol löslich ist. — Aus Cholansäure dagegen entsteht kein solches Salz.

Ausserdem unterscheidet sich Isocholansäure von seinem Isomeren bezüglich der Löslichkeit und anderer Eigenschaften, wie aus Folgendem erhellt.

Oben genannte Eigenthümlichkeiten des Baryum- und Kaliumsalzes der Isocholansäure dienten mir als Trennungsmittel letzterer

von Cholansäure und anderen Beimengungen und gestatteten die Darstellung in chemisch reiner Form.

Aus schwachem Alkohol umkrystallisirt bildet die Säure weisse, sehr feine und zarte, perlmutterglänzende Schüppchen. Unter dem Mikroskop erscheint sie in der Form flacher, nicht selten büschelförmig vereinigter Nadeln. Die Krystalle sind luftbeständig und enthalten kein Krystallwasser; ihr Schmelzpunkt liegt bei einer Temperatur von 239° (uncorrigirt), wobei keine Spur einer Zersetzung oder Entstehung flüchtiger Produkte zu bemerken ist. Cholansäure schmilzt nach meinen Beobachtungen unter Bräunung und Zersetzung bei 285°; Cholecamphersäure ist gar nicht schmelzbar, sondern hinterlässt unter Entbindung flüchtiger Produkte bei 300° ein schwarzes Skelett.

Die Isocholansäure löst sich in Wasser schwer, etwas leichter in Aether, sehr leicht in Alkohol auf. Die Löslichkeit steigt bedeutend mit der Temperatur. Folgende Löslichkeitstabelle für die drei Säuren: Isocholansäure, Cholecamphersäure, Cholansäure für gewöhnliche Zimmertemperatur von circa 18—20° C. ist auf Grund der Beobachtungen Tappeiner's, Kutscheroff's und meiner eigenen zusammengestellt:

	Isocholansäure	Cholecamphersäure	Cholansäure
	1 Theil jeder Säure braucht zur Lösung in		
Wasser	4500	6797	10693
Aether (abs.)	550	2771	3726
Alkohol 94 pCt.	11.0	39.4	»
Alkohol (abs.)	»	10.5	39

Aehnlich seinen Isomeren, dreht auch die Isocholansäure die Polarisationsebene nach rechts. Eine alkoholische in 100ccm — 1.9327g Säure enthaltende Lösung gab bei einer Länge von 300 mm Flüssigkeitssäule eine Ablenkung für $\alpha_D = 4.25°$; demnach das specifische Drehungsvermögen $(\alpha_D) = 73.3$. Für das specifische Drehungsvermögen der Cholansäure fand Tappeiner $(\alpha_D) = 53°$; Kutscheroff aber fand dasselbe auf Grund seiner nicht publicirten Beobachtungen $(\alpha_D) = 88°$.

Folgende Resultate ergab die Elementaranalyse:

1) 0.1864 g Säure gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0.145 g Wasser und 0.4537 g Kohlensäure.

2) 0.1262 g Säure ebenso verbrannt gaben 0.0973 g Wasser und 0.3074 g Kohlensäure.

	Berechnet für die Formel $C_{20}H_{28}O_6$	Gefunden 1.	2.
C	65.93	66.36	66.40 pCt.
H	7.69	8.55	8.63 »

Die Salze der Isocholansäure sind denen der Cholansäure gleich zusammengesetzt, die neutralen nämlich nach der Formel $C_{40}H_{51}Me_3O_{12}$ und die sauren nach der Formel $C_{20}H_{27}MeO_6$.

Neutrales Kaliumsalz wird leicht erhalten, wenn eine alkoholische Lösung der Säure mit einer titrirten Kalilösung neutralisirt wird. Die Endreaktion tritt deutlich auf

1) 0.2008 g Säure verlangten 2.4 ccm KHO-lösung, welche im Liter 31.75 g KHO enthielt.

2) 0.2262 g Säure verlangten 2.7 ccm KHO-lösung, welche im Liter 31.75 g KHO enthielt.

3) 0.1516 g Säure verlangten 1.8 ccm KHO-lösung, welche im Liter 31.75 g KHO enthielt.

	Berechnet für die Formel	Gefunden		
	$C_{40}H_{51}K_5O_{12}$	1.	2.	3.
K	21.24	21.01	20.83	20.90 pCt.

Das Salz ist leichter in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol löslich. Aus einer stark concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt es in Form von Kügelchen oder Graupen, die aus haarförmig feinen Nadeln bestehen; es ist luftbeständig.

Charakteristischer in Bezug auf Krystallisationsvermögen und geringer Löslichkeit ist das saure Kaliumsalz $C_{20}H_{27}KO_6$. Zu seiner Bereitung nimmt man $^2/_5$ der Säurelösung, neutralisirt mit KHO und setzt darauf die übrigen $^3/_5$ der Säure zu; sofort scheidet sich dann das Salz als krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag aus. 1 Theil Salz braucht, als Mittel zweier Bestimmungen, 304 Theile Wasser von 17° C. zur Auflösung. In starkem Alkohol löst sich das Salz schwer, so dass man es auf Zusatz von Alkohol zu seiner wässerigen Lösung ausfällen kann. Die Löslichkeit steigt bedeutend mit der Temperatur; aus einer heiss gesättigten Lösung krystallisirt das saure Salz in zu Büscheln vereinigten, feinen Nadeln; in gleicher Form scheidet es sich auch während des Verdampfens der Lösung aus. Das aus alkoholischer oder wässeriger Lösung abgeschiedene Salz ist stets wasserfrei, d. h. enthält kein Krystallwasser.

1) 0.2403 g Salz gaben mit $PtCl_4$ gefällt und nach Behandlung des erhaltenen Platinats nach Mohr 0.061 g Platin.

2) 0.203 g Salz gaben 0.046 g K_2SO_4.

3) 0.1311 g Salz gaben 0.027 g K_2SO_4.

	Berechnet für die Formel	Gefunden		
	$C_{20}H_{27}KO_6$	1.	2.	3.
K	9.70	9.98	10.15	9.23 pCt.

Offenbar hatte Tappeiner dasselbe Salz aber nur in unzureichender Menge in Händen gehabt und hielt es zudem für das saure Kaliumsalz der Cholansäure [1]).

Neutrales Baryumsalz, $C_{40}H_{51}Ba_5O_{12} + 5H_2O$, wird durch Sättigen der Säure mit einer titrirten Lösung von $Ba(HO)_2$ erhalten.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 194, 235.

1) 0.221 g Säure verlangten 7 ccm einer Lösung im Liter 17.48 g $Ba(HO)_2$ enthaltend.

2) 0.1282 g Säure verlangten 4.1 ccm einer Lösung im Liter 17.48 g $Ba(HO)_2$ enthaltend.

	Berechnet für die Formel $C_{40}H_{51}Ba_5O_{13}$	Gefunden 1.	2.
Ba	32.14	30.79	31.08 pCt.

Das Salz ist schwer in kaltem Wasser löslich: 1 Theil braucht 300 Theile Wasser zur Auflösung; in heissem Wasser löst sich noch weniger auf, denn eine kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen. In Alkohol löst sich das Salz nicht, die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Alkohol gefällt. Das Salz ist amorph, wenigstens gelang es mir nicht dasselbe krystallisirt zu erhalten, und enthält 5 Moleküle Krystallwasser.

1) 0.368 g Salz verloren bei 130° 0.0296 g Wasser; 0.3375 g gaben bei 130° getrocknet 0.153 g Baryumcarbonat.

2) 0.1925 g Salz, mit Alkohol gefällt, verloren bei 130° 0.0123 g Wasser; 0.1791 g Salz bei 130° getrocknet gaben 0.079 g Baryumcarbonat.

3) 0.0674 g Salz verloren bei 130° 0.0049 g Wasser; 0.0624 g desselben Salzes bei 130° getrocknet gaben 0.0283 g Baryumcarbonat.

4) 0.0765 g Salz verloren bei 130° 0.0053 g Wasser; 0.0710 g desselben bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.031 g Baryumcarbonat.

	Berechnet für die Formel $C_{40}H_{51}Ba_5O_{12}$	Gefunden 1	2	3	4
Ba	32.14	31.52	30.67	31.20	30.29 pCt.
$5H_2O$	7.78	8.04	6.39	7.27	6.91 »

Nach meinen Bestimmungen enthält cholansaures Baryum 10 Moleküle Krystallwasser, nach Tappeiner dagegen 7 Moleküle, was sich aus dem Umstande erklärt, dass Tappeiner ein Gemenge zweier isomerer Salze mit 5 resp. 10 Molekülen Krystallwassergehalt vor sich gehabt.

Die Differenz in den berechneten und gefundenen Werthen der Analysen hat ihren Grund in der Unbeständigkeit des Salzes. — In der That geht während des Verdampfens einer Lösung desselben, vielleicht auch beim Stehen an der Luft, eine Veränderung vor sich, welche darin besteht, dass das beim Verdampfen ausgeschiedene Salz noch schwieriger in Wasser löslich ist, als das ursprüngliche; ein Theil braucht nunmehr nicht 300, sondern 400—500 Theile Wasser zur Lösung. Zugleich ändert sich auch die Zusammensetzung des Salzes, indem dieses in eine beständigere Form überzugehen scheint, nämlich in die vom Typus $C_{40}H_{52}Ba_2O_{12}$ oder $C_{20}H_{26}BaO_6$. — Folgende Analysen bestätigen dies:

1) 0.2288 g des durch Verdampfen der Lösung, Wiederauflösen des Rückstandes und abermaliges Eindampfen erhaltenen Salzes gaben 0.0952 g $BaCO_3$.

2) 0.2158 g Salz, nach mehrmaligem Eindampfen und Wiederauflösen, gaben 0.085 g $BaCO_3$.

	Berechnet für die Formel $C_{20}H_{26}BaO_6$	Gefunden 1.	2.
Ba	27.45	28.87	27.39 pCt.

Eine solche Zersetzung kann in Folge der Einwirkung des Wassers oder der Kohlensäure der Luft stattfinden, obgleich, wie ich im Anfang vorliegender Mittheilung bemerkt habe, selbst nach anhaltendem Durchleiten jenes Gases durch eine Lösung des Salzes kaum eine merkbare Trübung entsteht.

Ausser dem neutralen Baryumsalz existirt augenscheinlich noch ein saures Salz $C_{20}H_{27}baO_6$, obwohl dasselbe äusserst schwierig zu gewinnen und von mir nur in minimalen Quantitäten dargestellt ist. Versetzt man die Säurelösung mit einer ungenügenden Menge Barythydrat, so entsteht selbst bei grossem Ueberschuss an Säure hauptsächlich ein Salz $C_{20}H_{26}BaO_6$ und nur in ganz geringer Quantität eben jenes saure Salz $C_{20}H_{27}baO_6$, welches in Form durchsichtiger, sechsseitiger Blättchen krystallisirt. Mit Alkohol gewaschen und bei 130° getrocknet verloren die Krystalle nicht an Gewicht. 0.0463 g Salz bei 130° getrocknet gaben 0.0112 g $BaSO_4$ oder 14.40 pCt. Ba. Für das Salz $C_{20}H_{27}baO_6$ berechnen sich 15.87 pCt. Ba.

Das Bleisalz $C_{40}H_{51}pb_5O_{12} + 3\,H_2O$ ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Erhalten beim Zusammengiessen isocholansauren Ammons und Bleizuckerlösung als amorpher, gallertartiger Niederschlag enthält es 3 Mol. Krystallwasser.

1) 0.3183 g Salz verloren bei 130° 0.0142 g H_2O; 0.3034 g bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.1343 g PbO.

2) 0.3061 g Salz verloren bei 130° 0.013 g H_2O; 0.2923 g desselben Salzes gaben 0.175 g $PbSO_4$.

	Berechnet für die Formel $C_{40}H_{51}pb_5O_{12}$	Gefunden 1.	2.
Pb	41.71	41.09	40.88 pCt.
$3\,H_2O$	4.17	4.46	4.24 »

Das Silbersalz $C_{40}H_{51}Ag_5O_{12}$ setzt sich als dichter, faserig-amorpher Niederschlag ab, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist und im Licht beim Trocknen auf 110° schwach nachdunkelt.

0.3266 g bei 110° getrockneten Salzes gaben 0.184 g AgCl = 42.40 pCt. Ag. Die Formel $C_{40}H_{51}Ag_5O_{12}$ verlangt = 42.75 pCt. Ag.

Kupfersalz $(C_{40}H_{51}cu_5O_{12} + 2\,CuO) + 5\,H_2O$ unlöslich in Wasser und Alkohol. Erhalten durch Fällen des Ammoniumsalzes mit $CuAc_2$. Voluminöser, amorpher, blauer Niederschlag, beim

Trocknen dunkelblau werdend, der Zusammensetzung nach nicht das neutrale, sondern ein basisches Salz mit 5 Molekülen Krystallwasser.

0.1968 g Salz verloren bei 130° 0.016 g H_2O; 0.1804 g desselben bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.0623 g CuO.

	Berechnet für die Formel ($C_{40}H_{51}Cu_5O_{12}$ 2 CuO)	Gefunden
Cu	27.61	27.60 pCt.
5 H^2O	7.94	8.13 »

Einwirkung von Salpetersäure auf Isocholansäure.

Bekanntlich wird reine Cholansäure durch Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.20) nicht oxydirt, sondern fixirt nur die Elemente des Wassers, um reinauf in Cholecamphersäure überzugehen. Unter gleichen Umständen verhält sich die Isocholansäure anders: unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe oxydirt sich die Säure, die Lösung wird gelb und nach dem Verdampfen hinterbleiben ölige Tropfen, die beim Erkalten zu einem Harz erstarren. Dieses ist eine von der Cholecamphersäure absolut verschiedene Säure und nur wegen Mangel an Material noch nicht von mir untersucht. Vorläufig habe ich nur das Baryumsalz dargestellt, es ist amorph und löst sich nicht in Alkohol.

0.1914 g Salz verloren bei 130° 0.03 g H_2O = 15.67 pCt.; 0.1612 g desselben bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.0968 g $BaCO_3$ = 41.13 pCt. Ba.

Tappeiner hat bei der Einwirkung von Salpetersäure auf seine Cholansäure, unter Entwickelung rothbrauner Dämpfe, die Bildung von Krystallen beobachtet, welche unzweifelhaft Cholecamphersäure waren, ein Umstand, der sich nunmehr leicht durch die Annahme erklärt, dass dieser Beobachter immer eine Mischung von Cholansäure und Isocholansäure in Händen gehabt hat.

St. Petersburg, im Februar 1882.

Forstwissenschaftliches Institut.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Ueber die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd während der Verbrennung von Alois Schuller (*Ann. Phys. Chem.* N. F. 15, 289). Verfasser findet, dass bei der Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff stets Wasserstoffhyperoxyd in merklichen Mengen gebildet wird, was bei Bestimmung der Verbrennungswärme zu berücksichtigen sei. Horstmann.

Erwiederung in Angelegenheit der Bildungswärme des Wassers von Alois Schuller (*Ann. Phys. Ch.* N. F. 15, 292). Bezieht sich auf den Streit des Verfassers mit von Than (*diese Berichte* 1881, 2680), der damit noch nicht abgeschlossen scheint. Horstmann.

Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionserscheinung in Gasen von Berthelot und Vieille (*Comp. rend.* 94, 101). Ausführlichere Mittheilungen über die schon früher von Berthelot berührte Untersuchung (*diese Berichte* 1881, 2043). In den Röhren, in welchen die Forpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion gemessen werden sollte, war in bekannter Entfernung von der Entzündungsstelle ein dünnes Stanniolband ausgespannt. Die Verbrennung des Gases in der Nähe dieses Bandes entzündete ein Körnchen Knallquecksilber oder Kaliumpikrat, welches an dem Stanniol befestigt war und durch seine Detonation dasselbe zerriss. Ein elektrischer Strom wurde dadurch unterbrochen und die Zeit zwischen dieser Unterbrechung und der Entzündung des Gases am andern Ende des Rohres konnte durch einen Chronographen bis auf $^1/_{200000}$ einer Sekunde gemessen werden. Es fand sich die Geschwindigkeit gleich gross, wenn die Röhren gerade gestreckt oder aufgerollt, an den Enden offen oder geschlossen, kürzer oder länger (20, 30, 40 m), von Blei oder Kautschuk, waren. Nur der Durchmesser scheint einen Einfluss auszuüben, insofern in Glasröhren, die enger waren als die übrigen (1.5 statt

5 mm), die Geschwindigkeit etwas kleiner war. Auch der Druck in den Röhren, der von 0.57 bis 1.58 m Quecksilberhöhe variirt wurde, änderte die beobachtete Geschwindigkeit nicht. Diese Geschwindigkeit betrug bei reinem Wasserstoffknallgas im Mittel 2810 m, (in engen Glasröhren 2341 m), bei Kohlenoxydknallgas 1089 m; durch Beimischung fremder Gase wurde sie herabgedrückt bis auf ca. 1200 m in einem Gemenge mit nur 35 pCt. Knallgas.

Bei den Experimenten in Glasröhren sah man im Dunkeln die ganze Länge der Röhre sich gleichzeitig erhellen, entsprechend der gemessenen grossen Geschwindigkeit. Manchmal aber pflanzte sich die Flamme nicht bis an's Ende fort und einmal wurde in einem solchen Falle beobachtet, dass die Flamme nicht sogleich erlosch, sondern sich während etwa 1 Sekunde ca. 3 m zurück bewegte gegen die Entzündungsstelle, wahrscheinlich weil durch die Condensation der Wasserdämpfe und die dadurch erzeugte Druckdifferenz das Gas in Bewegung gerieth. Hr. Berthelot sieht in dieser Beobachtung einen Beweis, dass die fortschreitende Verbrennung eines Gasgemisches verschieden ist von der eigentlichen Detonation. Horstmann.

Sur l'onde explosive von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 149). Hr. Berthelot glaubt in den vorstehend erwähnten Erscheinungen eine neue Art von Wellenbewegung, hervorgebracht durch das Zusammenwirken physikalischer und chemischer Impulse sich enthüllen zu sehen. Die beobachtete Geschwindigkeit ist beträchtlich grösser als die Schallgeschwindigkeit in den betreffenden Gasen (514 m im Knallgas bei 0° gegen 2841 m); sie ist dagegen von derselben Grössenordnung, wie die theoretische Geschwindigkeit der gradlinigen Bewegung der Gasmoleküle bei den Verbrennungstemperaturen; denn diese Geschwindigkeit müsste gegen 3000° (nach Clausius Formel) in Kohlensäure etwa 1300 m, in Wasserdampf je nach dem Grade der Dissociation 2000—2400 m sein. Es scheint danach Hrn. Berthelot, dass einige Gasmoleküle aus der eben verbrennenden Schicht vorwärts geschleudert werden mit der ganzen Geschwindigkeit, welche der durch die chemische Verbindung erzeugten Energie entspricht. Der Stoss solcher Moleküle pflanzt die Entzündung von Schicht zu Schicht fort mit einer Geschwindigkeit, die wenn nicht identisch, so doch vergleichbar ist mit der Geschwindigkeit der Moleküle selbst. Horstmann.

Thermische Untersuchungen über die Oxychlorüre des Schwefels von J. Ogier (*Compt. rend.* 94, 82). Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 wurde dargestellt durch direkte Vereinigung von SO_2 und Cl_2 in Gegenwart von Kohle (der Siedepunkt fand sich gleich 69.9°); Thionylchlorid $SOCl_2$ durch Einwirkung von PCl_5 auf SO_2 (das Produkt enthielt 1.7 pCt. PCl_3O, was in Rechnung gezogen wurde); Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$ durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf

Chlorschwefel. Die Zersetzung dieser Verbindungen durch Kalilauge, resp. Wasser, ergab folgende Wärmemengen

$(SOCl_2, H_2O) = +39.2$ Cal.;
$(S, O, Cl_2) = 47.2$ Cal. flüssig; $+40.8$ Cal. gasfr.
$(SOCl_2, 4KOHaq) = +119.8$ Cal.;
$(S, O, Cl_2) = 89.6$ Cal. flüssig; $+82.5$ Cal. gasfr.
$(S_2O_5Cl_2, 6KOHaq) = +222.4$ Cal.;
$(S_2, O_5, Cl_2) = 159.4$ Cal. flüssig; $+146.2$ Cal. gasfr.

Aus den direkt beobachteten Zahlen berechnen sich die Bildungswärmen zunächst für den flüssigen Zustand, und nachdem die Verdampfungswärme gemessen war, auch für den gasförmigen Zustand, wie beigesetzt. Die Bildung von SO_2Cl_2 nach der angewandten Darstellungsmethode giebt $(SO_2, Cl_2) +13.3$ Cal. Horstmann.

Ueber die Doppelsalze der Haloïdverbindungen des Quecksilbers von Berthelot (*Compt. rend.* **94**, 380). Verfasser berechnet aus den Ergebnissen seiner calometrischen Messungen folgende Bildungswärmen:

$(HgCl_2, 2\,KCl)$	$+3.8$ Cal.	$(HgBr_2, KBr)$	$+3.1$ Cal.
$(HgCl_2 + 2\,KCl, H_2O)$	$+1.6$ »	$(HgBr_2 + KBr, H_2O)$	$+3.3$ »
$(HgCl_2, KCl)$	$+2.4$ »	$(HgCy_2 + 2\,KCy)$	$+16.6$ »
$(HgCl_2 + KCl, H_2O)$	$+1.8$ »		

Horstmann.

Ueber die Oxychlorüre des Magnesiums von G. André (*Compt. rend.* **94**, 444). Verfasser löst die auf verschiedenen Wegen dargestellten Oxychlorüre in Säuren und berechnet aus der dabei beobachteten Wärmeentwicklung die Bildungswärme. Horstmann.

Ueber die Bildungswärme der Ferricyanwasserstoffsäure von Joannis (*Compt. rend.* **94**, 449). Die mitgetheilten Versuche bestimmen vorläufig nur die Bildungswärme des Ferricyankaliums. Als zuverlässigste Zahl wird angenommen $(K_3, Fe, 6\,CN) + 280.5$ Cal. Die Lösungswärme des Salzes beträgt bei 12.5^0 $(K_3FeCy_6, aq) -14.4$ Cal.

Horstmann.

Ueber den Einfluss des Molekulargewichts der Homologen auf den Verlauf unvollständiger Umsetzungen von N. Menschutkin. (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (1) 19.) Bei der Untersuchung des Einflusses des Molekulargewichts der Alkohole und Säuren auf die Bildung neutraler Ester muss zuerst der Einfluss, den die Isomerie, die Zusammensetzung ungesättigter Alkohole und Säuren, und die Ungleichartigkeit der flüssigen Systeme ausüben, beseitigt werden, da dieser Einfluss der eben angeführten Faktoren bei der Aetherifikation viel bedeutender ist, als derjenige des Molekulargewichts. Diesen Anforderungen entsprechen aus dem schon vorliegenden Versuchsmaterial (siehe die früheren Arbeiten Menschutkin's über die Aetherifikation in *diesen Berichten* XII bis XIV) am besten die Ester

der primären, gesättigten, einatomigen Alkohole und Säuren. Bis jetzt hatte Verfasser die Resultate seiner Untersuchungen in Procent- oder Molekulargrenzen angegeben, d. h. es wurde angezeigt, wie viel Moleküle des Esters sich aus 100 Molekülen des Alkohols und aus 100 Molekülen der Säure gebildet hatten. Dieselben Resultate können aber auch in Gewichtsgrenzen angegeben werden und zwar nicht im Verhältniss zu 100 Gewichtstheilen oder Molekülen, sondern im Verhältniss zu den durch die Molekulargewichte ausgedrückten Alkohol- und Säuremengen, die in der That der gegenseitigen Einwirkung ausgesetzt werden. Wenn z. B. bei der Aetherifikation des äthylessigsauren Systems 46 Gewichtstheile des Alkohols mit 60 Gewichtstheilen der Säure zusammengebracht werden, so kann die Procentgrenze dieses Systems, 66.57, entweder durch die Gewichtsgrenze des Alkohols: $\frac{66.57 \cdot 46}{100} = 30.62$, oder durch diejenige der Säure: $\frac{66.57 \cdot 60}{100} = 39.54$, ausgedrückt werden. Wird nun aus diesen Gewichtsgrenzen wieder die Procentgrenze berechnet, so erhält man natürlich, einerlei ob man vom Alkohol oder von der Säure ausgeht. ein und dieselbe Zahl, 66.57. Zum Ableiten der Regelmässigkeiten, welche uns die Gewichtsgrenzen der Säuren in ihren Estern darbieten, wählt Mensehutkin die Isobutylsysteme, als die am besten untersuchten, aus. Folgende Tabelle zeigt die Gewichtsgrenzen, welche aus den beobachteten Procentgrenzen der Säuren dieses Systems abgeleitet sind:

Essigsäure	40.42		40.42
		10.41	
Propionsäure	50.83		50.71
		10.34	
Norm. Buttersäure . .	61.17		61.00
		$9.90 = \frac{19.81}{2}$	
» Capronsäure . .	80.98		81.58
		$10.53 = \frac{21.07}{2}$	
» Octylsäure . .	102.05		102.16.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die homologe Differenz constant, im Mittel = 10.29. Die Gewichtsgrenzen der Säuren folgen also dem Gesetz der Homologen und lassen sich, von der Gewichtsgrenze des ersten Gliedes ausgehend, durch die Formel: $40.42 + (n-2) \cdot 10.29$ ausdrücken, in welcher n die Anzahl der homologen Glieder bezeichnet; da nun letztere gewöhnlich nach der Anzahl der Kohlenstoffatome bestimmt wird, so ist an Stelle von $n = (n-2)$ gesetzt. In der letzten Columne obiger Tabelle sind z. B. die nach der Formel berechneten Gewichtsgrenzen der Säuren des Isobutylsystems angeführt, um ihr fast vollständiges Zusammenfallen mit den aus der Beobachtung abgeleiteten zu zeigen. Aus den berechneten Gewichtsgrenzen hat Verfasser wieder die Procentgrenzen berechnet, welche (wie aus den Tabellen des Originals ersichtlich) fast vollkommen mit den wirklich beobachteten Procentgrenzen zusammenfallen. Die Abweichungen sind

jedenfalls nicht grösser, als die Beobachtungsfehler der Methode. Die soeben bewiesene Abhängigkeit zwischen den Grenzen der Isobutylsysteme und dem Molekulargewicht der entsprechenden Säuren gilt auch für die Aethylsysteme, in welchen die Gewichtsgrenzen der Säuren nach der Formel: 33.94 + (n—2) . 10.28 berechnet werden können. — Die Gewichtsgrenzen bei der Aetherifikation der Alkohole unterliegen ganz denselben Regelmässigkeiten, wie die der Säuren, jedoch mit dem Unterschiede, dass, während bei den Säuren die homologe Differenz in allen Reihen der Ester constant ist, bei den Alkoholen dieselbe für $2CH_2$ zwischen 19.24 und 20.02 schwankt. Für die essigsauren Systeme lassen sich die Gewichtsgrenzen nach der Formel: 30.62 + (n—2) . 9.72, berechnen. — Weiterhin führt Menschutkin aus, wie, gestützt auf das oben Angeführte, die Grenzen der verschiedenen Systeme der Alkohole und Säuren nach der allgemeinen Formel: a + nd, in welcher die Bedeutung der Buchstaben aus dem Vorhergehenden verständlich, berechnet werden können. Die Berechnung kann auf zweierlei Art geschehen und zwar auf Grundlage der Regelmässigkeiten in den Gewichtsgrenzen entweder der Säuren oder der Alkohole. Menschutkin zieht es vor von den Säuren auszugehen, weil dann in allen Reihen d ganz constant = 10.29 ist, was, wie schon gesagt, nicht der Fall ist, wenn man von den Alkoholen ausgeht. Als ein Nachtheil der ersten Methode muss jedoch angeführt werden, dass man dabei eigentlich von den theoretischen Gewichtsgrenzen der essigsauren Ester ausgeht. — Zur Frage über den Einfluss des Molekulargewichts der Alkohole und Säuren auf die Bildung der Ester übergehend, unterscheidet Menschutkin wieder die Procentgeschwindigkeit der Aetherifikation und die im Verhältniss zu den Molekulargewichten der Alkohole oder Säuren ausgedrückte Gewichtsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit der Bildung der essigsauren Ester erweist sich, unter sonst gleich bleibenden Bedingungen natürlich, in ausschliesslicher Abhängigkeit von dem Molekulargewicht der Alkohole. Für die normalen primären Aethyl-, Propyl-, Butyl- und Octylalkohole z. B. ist die absolute Anfangsgeschwindigkeit bei der Bildung der essigsauren Ester während der ersten Stunde konstant = 48.75, woraus also folgt, dass auf die Gewichtsgeschwindigkeiten nur das Molekulargewicht einwirkt. Dieselben lassen sich nach der Formel: 21.52 + (n—2) . 6.53 berechnen. Zu bemerken ist noch, dass diese Regelmässigkeit beständig aufgefunden werden kann, ganz einerlei in welchem Stadium der Verlauf der Reaktion der Esterbildung auch unterbrochen werden mag. Nach 4 Stunden z. B. ist für die angeführten Alkohole die homologe Differenz = 8.43. Was den Einfluss des Molekulargewichts der Säuren auf die Geschwindigkeit der Bildung der Isobutylester anbetrifft, so konnten hier keine bestimmten Regelmässigkeiten aufgefunden werden. Selbstverständlich kann dies nicht

als Einwand gegen die, durch vorliegende Arbeit aufgedeckte, allgemeine Anwendbarkeit des Gesetzes der Homologen auch auf die Erscheinungen der Aetherifikation, angesehen werden. Jawein.

Ueber die Siedetemperaturen gesättigter Kohlenwasserstoffe von nicht normaler Struktur von M. Goldstein (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (1) 45). Schon früher hatte Verfasser darauf hingewiesen, dass die Siedetemperaturen der gesättigten Kohlenwasserstoffe normaler Struktur Funktionen dreier Faktoren sind, nämlich: 1) des specifischen Gewichts; 2) der Struktur und 3) des Verhältnisses der Anzahl der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome im Moleküle. Hat man es mit Kohlenwasserstoffen gleicher Struktur zu thun, so wird der zweite Faktor ganz ausgeschlossen. Der Unterschied zwischen den Siedepunkten zweier aufeinander folgender homologer Kohlenwasserstoffe lässt sich (gleichfalls nach früheren Angaben) nach folgender Formel berechnen: $19 + \frac{380}{n(n+1)}$, in welcher n die Anzahl der Kohlenstoffatome des vorhergehenden Kohlenwasserstoffs bezeichnet. In vorliegender Abhandlung wird nun gezeigt, dass die aufgefundenen Gesetzmässigkeiten auch für die Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $(CH_3)_2CHR$ gilt, woraus dann gefolgert wird, dass der Unterschied in den Siedepunkten der normalen Kohlenwasserstoffe und derjenigen, die eine Isopropylgruppe enthalten konstant sein muss.

Siedepunkte:	Beob.	Berechn.		Beob.	Berechn.	Diff.
Normales	C_5H_{12} — 39°	—	Isopropyläthan	C_5H_{12} — 30.5°	—	8.5
»	C_6H_{14} — 70°	70.6°	Isopropylpropan	C_6H_{14} — 62°	62.10°	8.6
»	C_7H_{16} — 98.42°	98.65°	Isopropylbutan	C_7H_{16} — 90°	90.05°	8.6

Jawein.

Ueber die Diffusion fester Körper von A. Colson (*Compt. rend.* 94, 26). In Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Diffusion fester Körper in feste Körper weist Verfasser zunächst durch Versuche nach, dass bei gegebener Temperatur eine constante Menge Kohle in Eisen diffundirt, mag dies zum Versuch verwendete Eisen kohlefrei oder bereits kohlehaltig gewesen sein. Dieses Gesetz hat jedoch nur Geltung bis zur Umwandlung des Eisens in Stahl, dann nimmt die Absorptionskraft des Eisens für Kohle ab. — Bettet man einen Platindraht in Kienruss, der in einem Thontiegel sich befindet, und erhitzt man den Tiegel stark, so wird das Platin kieselhaltig, während die Kohle nach dem Verbrennen lediglich Kieselsäure, nicht Silicium enthält, so dass also die Kieselsäure durch die Kohle zum Platin diffundirt. Nach genügend langem Erhitzen wird das Platin krystallinisch und entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $SiPt_2$. Wiederholt man denselben Versuch unter Anwendung von Kohle, die 60 pCt. gefällte Kieselsäure enthält, so verwandelt sich das Platin in Si_2Pt_3 mit dem

specifischen Gewicht 14.1 und schmilzt dann ungefähr bei derselben Temperatur wie Glas. Pinner.

Ueber die Diffusion der Kohle von J. Violle (*Compt. rend.* 94, 28). Im Anschluss an die Mittheilung des Hrn. Colson berichtet Hr. Violle über eine von ihm seit 1878 beobachtete Diffusion von Kohle durch Porcellan. Erhitzt man einen in einem Graphittiegel befindlichen Porcellantiegel auf die Schmelztemperatur des Palladiums (1500°), so bietet derselbe nach dem Versuch einen eigenthümlichen Anblick dar. Der Graphit ist völlig verbrannt, nur das Bindemittel ist geblieben, so dass der äussere Graphittiegel wie ein Thontiegel aussieht, dagegen ist der innere Porcellantiegel von Graphit durchdrungen, so dass er wie ein Kohletiegel erscheint. Pinner.

Anorganische Chemie.

Ueber einige höhere Oxyde des Mangans und deren Hydrate, II. Theil von V. H. Veley (*Chem. Soc.* 1882, 56—66). Die Resultate der Arbeit sind mitgetheilt in *diesen Berichten* XIII, 1975 und XIV, 2821. Verfasser giebt die specifischen Gewichte folgender von ihm dargestellten Oxyde an: $Mn_{24}O_{45}8H_2O$: 4.675; $Mn_{12}O_{23} . H_2O$: 4.775. Schertel.

Beiträge zur Chemie der seltneren Erdmetalle von B. Brauner (*Chem. Soc.* 1882, 68—79.) Siehe *diese Berichte* XV, 109 und 115. Schertel.

Untersuchungen über die zusammengesetzten unorganischen Säuren von Wolcott Gibbs (*Chem. News* 45, 29). Siehe diese Berichte XV, 352. Schertel.

Ueber Kieselmolybdänsäure von F. Parmentier (*Compt. rend.* 94, 213). Bei Fortsetzung seiner Studien über Kieselmolybdänsäure (vergl. Berichte XIV, 1561) hat Verfasser die freie Säure durch Zersetzung des Quecksilberoxydulsalzes mit Salzsäure und Verdunstenlassen der Lösung in gelben, durchsichtigen, grossen, glänzenden Würfeloctaëdern erhalten, die bei 45° schmelzen, schon unter 100° sich zersetzen, sehr leicht in Wasser und verdünnten Säuren löslich sind und durch Ammoniak und Alkalicarbonate im Ueberschuss unter Abscheidung von Kieselsäure sich zerlegen. Ihre Zusammensetzung ist $SiO_2 . 12MoO_3 . 26H_2O$, analog der der Kieselwolframsäure von Marignac. Sie unterscheidet sich von der Phosphormolybdänsäure ausser durch ihre grössere Unbeständigkeit auch dadurch, dass sie mit Ammoniaksalzen nur in concentrirten Lösungen einen Niederschlag giebt und durch Kalisalze gar nicht gefällt wird. Die Rubidium- und

Cäsiumsalze sind wenig löslich, die letzteren bei Gegenwart freier Säuren in der Kälte völlig unlöslich und Verfasser schlägt daher die Kieselmolybdänsäure als Reagens für Cäsiumsalze vor. Pinner.

Ueber Krystalle, welche sich auf den Zinkpolen der Leclanché-Elemente ablagern, von A. Longi (*Gazz. chim.* XI, 514—516). Solche Krystalle, dem Ansehen nach Rhombendodekaëder, erwiesen sich nach gründlicher qualitativer und quantitativer Analyse als Chlorammonium. Schertel.

Ueber die Dampfdichte des Pyroschwefelsäurechlorids von J. Ogier (*Compt. rend.* 94, 217). Verfasser hat die Dampfdichte des Pyroschwefelsäurechlorids $S_2O_5Cl_2$ bestimmt und dieselbe in einer grösseren Reihe untereinander übereinstimmender Analysen im Mittel = 3.74 gefunden, d. h. halb so gross, als obige Formel verlangt. Da nun weder eine Zersetzung der Substanz nach dem Erhitzen zu bemerken, noch nach den möglichen Zersetzungsgleichungen die Synthese des Pyroschwefelsäurechlorids auszuführen war, so glaubt Verfasser, dass die Formel $S_2O_5Cl_2$ halbirt werden müsste, dass also die Atomgewichte für Schwefel und Sauerstoff wieder S = 16 und O = 8 angenommen werden müssten. Pinner.

Ueber die Verbindung der Kohlensäure mit Wasser von S. Wroblewski (*Compt. rend.* 94, 212). Comprimirt man bei 0° Kohlensäure in Berührung mit Wasser, so schwimmt die sich condensirende Kohlensäure als leichtere Flüssigkeit auf dem Wasser. Wenn man aber die Kohlensäure bis fast zur Verflüssigung comprimirt und dann den Druck etwas nachlässt, so dass eine Spur festen Körpers sich bildet, so beobachtet man bei ganz bestimmtem Druck, den Wroblewski als kritischen Druck bezeichnet, im Gefäss einen undurchsichtigen Reif, der bei grösserer Verminderung des Drucks verschwindet. Der kritische Druck beträgt bei 0.9° = 12.7, bei 2.7° = 16.7, bei 3.6° = 17.9, bei 5.3° = 21.8, bei 6.1° = 23.3, bei 6.8° = 26.1 Atmosphären. Bei vermehrtem Druck bleibt der feste Körper beliebig lange. Luft und Wasser zeigen die Erscheinung beim Zusammenpressen nicht. Verfasser hält den festen Körper für ein Kohlensäurehydrat, und da die Mengenverhältnisse zwischen Kohlensäure und Wasser ohne Einfluss auf den kritischen Druck sind, nimmt Verfasser an, dass nur ein solches Hydrat existire. Pinner.

Ueber das Verhältniss des Kalis zum Natron in den natürlichen Wässern von Ch. Chloez (*Compt. rend.* 94, 41.) Verfasser hat eine Anzahl von Pariser Wässern vornehmlich mit Rücksicht auf das Verhältniss des in ihnen enthaltenen Kalis zum Natron untersucht und gelangt mit Berücksichtigung des Herkommens dieser Wässer zu dem Schluss, dass, wenn das Kali von der Zersetzung der Feldspäthe herrühre, der Gehalt an dem meist in weit grösserer Menge

vorhandenen Natron nur zu erklären sei dadurch, dass jeglicher Boden mit Ausnahme von Granitboden mit Steinsalz imprägnirt sei. Pinner.

Die Phosphorsäure in der Ackerkrume des nördlichen Frankreichs von A. Ladureau (*Compt. rend.* 94, 136.) Verfasser hat die Ackerkrume eines Gutes in Nordfrankreich, welches abwechselnd Rüben und Getreide gebaut und nur mit den Schlemperückständen gedüngt wird, untersucht, und darin das gänzliche Fehlen von Phosphorsäure constatirt. Er schreibt diesem Umstande den allmählichen Rückgang der Ertragsfähigkeit der Felder Nordfrankreichs zu und empfiehlt reichliche Phosphatdüngung. Pinner.

Organische Chemie.

Ueber neue Verbindungen von Aldehyden mit Jodphosphonium von J. de Girard (*Compt. rend.* 94, 215). Digerirt man Valeraldehyd mit Jodphosphonium in geschlossener Röhre, so verwandelt sich der Röhreninhalt ohne Gasentwickelung und unter Erhitzung bald in eine homogene weisse Masse, die unlöslich ist in Wasser, löslich in Aether und aus letzterem in weissen Blättchen zurückbleibt. Es ist eine Verbindung von Aldehyd mit Jodphosphonium, von der Zusammensetzung $(C_5H_{10}O)_4 . PH_4J$. Dieselbe wird durch Salpetersäure in der Kälte unter Jodabscheidung zersetzt, in der Hitze lebhaft oxydirt. Kalilauge entwickelt aus ihr in der Hitze Phosphorwasserstoff und Aldehyd. Sie schmilzt bei 119°, zersetzt sich in höherer Temperatur, und wird nach 48 Stunden gelb, aber durch Erwärmen auf 75° wieder weiss. Andere Aldehyde verbinden sich ebenfalls mit Jodphosphonium. Pinner.

Zur Frage über die Struktur des Nitroäthans von J. Kissel (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (1) 40). Wenn im Verhältniss von Molekül zu Molekül zu Benzoylchlorid allmählich Nitroäthannatrium, $CH_3CHNaNO_2$, zugesetzt wird, so geht eine so heftige Reaktion vor sich, dass wenn nicht für genügende Abkühlung gesorgt ist, zuweilen sogar Explosionen stattfinden. Anfangs setzt sich ein weisser Niederschlag ab, der jedoch wieder verschwindet. Zuletzt wird das Reaktionsprodukt ganz dickflüssig und am folgenden Tage erscheinen darin weisse Krystalle. Die auf diese Weise erhaltene Substanz wurde mit siedendem Benzol behandelt, vom Chlornatrium abfiltrirt und unter dem Exsiccator stehen gelassen. Nach ungefähr 10 Wochen wurde die indessen auskrystallisirte weisse Substanz von der dicken, hellbraunen Flüssigkeit abgeschieden, mit Petroleumäther

behandelt und aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt. Es schieden sich hierbei lange, prismatische, bei 140° schmelzende Krystalle aus, die sich als die Dibenzhydroxamsäure von Lossen, — $(C_6H_5CO)_2NHO$, erwiesen. Die zurückgebliebene hellbraune Flüssigkeit, die nach langem Stehen unter dem Exsiccator zuletzt auch erstarrt war, wurde gleichfalls erst mit Petroleumäther behandelt und dann in Alkohol gelöst, nach dessen Abdampfung ein dicker Syrup zurückblieb, in dem nach längerem Stehen feste Körnchen erschienen, deren Trennung nur durch Abpressen zwischen Fliesspapier gelang. Die alkoholische Lösung des Syrups reagirte sauer und konnte durch Kalilauge gefällt werden. Die Bestimmung des Kaliums in dem gefällten Salze und des Silbers in dem gleichfalls dargestellten Silbersalze ergab, dass man es mit der Diacethydroxamsäure, $(CH_3.CO)_2NHO$, zu thun hatte.

Die Reaktion zwischen Acetylchlorid und Nitroäthannatrium verläuft unter denselben Erscheinungen, wie die eben beschriebenen. Als Reaktionsprodukte wurden das Chlorwasserstoffsalz des Hydroxylamins und die syrupartige Diacethydroxamsäure erhalten. Jawein.

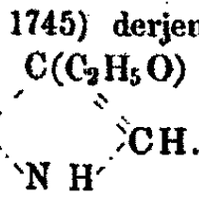
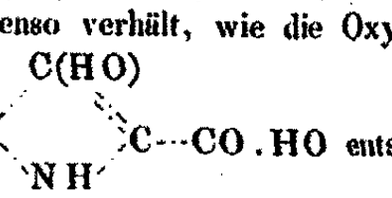
Zur Uebersicht der Verbindungen der Indigogruppe von N. Liubawin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1), 4. Auf die Analogie des Indols mit dem Pyrrol hat bekanntlich zuerst Baeyer hingewiesen. Zugleich hat er aber auch durch die dem Indol gegebene Strukturformel, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\rangle CH$, der Anologie des letzteren mit dem Naphtalin einen Ausdruck verliehen. Das Indol ist also Naphtalin, in welchem eine Acetylengruppe durch die äquivalente Imidgruppe NH ersetzt ist. Nimmt man nun an, dass in den bekannten Condensationsvorgängen des Acetylens zu Benzol, Naphtalin u. s. w. immer ein Acetylenmolekül durch den äquivalenten Imidrest des Ammoniaks ersetzt wird, so erhält man, an Stelle der Benzol-Reihe die Reihe der Pyrrole:

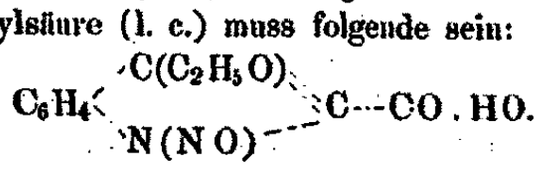
Benzol, $C_6H_6 = 3C_2H_2$.
Naphtalin, $C_{10}H_8 = 5C_2H_2 - H_2$.
Anthracen, $C_{14}H_{10} = 7C_2H_2 - 2H_2$.
Chrysen, $C_{18}H_{12} = 9C_2H_2 - 3H_2$.

Pyrrol, $C_4H_5N = 2C_2H_2 + NH$.
Indol, $C_8H_7N = 4C_2H_2 + NH - H_2$.
Carbazol, $C_{12}H_9N = 6C_2H_2 + NH - 2H_2$.
Phenylnaphtylcarbazol, $C_{16}H_{11}N = 8C_2H_2 + NH - 3H_2$.

Eine dritte analoge Reihe würden die Pyridine bilden, in denen dann das Acetylenmolekül jedesmal durch ein Molekül HCN ersetzt werden müsste. Entsprechend der oben angeführten hypothetischen Bildungsgleichung bildet sich z. B. nach Ramsay, eine geringe Menge von Pyrrol beim Durchleiten eines Gemisches von Acetylen und Ammoniak durch glühende Röhren. Ueberhaupt stehen die Pyrrole sowohl ihrer Bildungsweise, als auch ihrem Verhalten nach den Ben-

zolen sehr nahe, was denn auch zum Schlusse berechtigt, dass durch entsprechende Ersetzungen des Wasserstoffs in den Pyrrolen, ebenso wie bei den Benzolen, verschiedene Substitutionsprodukte entstehen werden. Selbstverständlich werden letztere, weil sie eben noch ein drittes Element enthalten, viel complicirter als die Derivate des Benzols sein. Alle Indigoverbindungen können nun, wie schon angeführt (*diese Berichte* XV, 246) in 3 Gruppen betrachtet werden. Verfasser beschreibt nur die schon dargestellten Substitutionsprodukte.

1) Substituirte Indole. Dem von Baeyer dargestellten Chloroxindolchlorid käme also die Formel  zu. Die Strukturformel für Aethylindoxyl, dessen Bildungsweise (*diese Berichte* XIV, 1745) derjenigen des Anisol aus Anissäure entspricht, wäre  Der Indoxylsäure von Baeyer (l. c.) muss, da dieselbe sich zum Indoxyl ebenso verhält, wie die Oxybenzoësäuren zum Phenol die Formel  entsprechen, aus welcher dann auch die Strukturformeln des Indoxylsäureäthers und des Aethylindoxylsäureäthers (l. c.) zu folgern sind. Die Struktur der Nitrosoäthylindoxylsäure (l. c.) muss folgende sein:



Wie ersichtlich deuten die angeführten Formeln einen zwischen den Indoxylverbindungen und dem Indol bestehenden Zusammenhang an, welchen die von Baeyer angenommenen Formeln dagegen ganz ausser Acht lassen. Freilich ist es noch nicht gelungen, Indoxyl und Indol in einander überzuführen, aber trotzdem muss zwischen beiden ein Zusammenhang, auf welchen ja mehrere Thatsachen hinweisen, vorhanden sein. So z. B. geht Indol im thierischen Organismus in Indoxyl über, ganz analog dem Uebergange des Benzols in Phenol. Ozonisirte Luft führt das Indol in Indigoblau über, während aus Benzol hierbei Phenol entsteht. Dass Baeyer in den Indoxylverbindungen ein nicht mit Wasserstoff zur Gruppe NH gebundenes Stickstoffatom annimmt, sondern dasselbe sich in Verbindung mit drei verschiedenen Kohlenstoffatomen denkt, erklärt sich dadurch, dass er das Vorhandensein von Hydrazinverbindungen nicht berücksichtigt hat. Nun hat aber Fischer gezeigt, dass bei der Reduktion sekundärer Nitrosoamine nur ein Theil der Nitrosoverbindung in sekundäres Amin und Am-

moniak zerfällt, der andere Theil dagegen in die Hydrazinverbindung übergeht. Folglich widerspricht die Bildung einer Amidoverbindung aus Nitrosooxindol oder aus Nitrosoäthylindoxylsäure durchaus nicht der Annahme, dass in letzteren eine Ersetzung des Imidwasserstoffs durch die Gruppe NO vor sich gegangen ist.

2) Substituirte Hydrindole. Derivate des hypothetischen Hydrindols, $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH_2 \\ NH \end{matrix} \rangle CH_2$, werden das Oxindol, Dioxindol und Isatin sein. Die Formeln der beiden ersteren, als Anhydride der Orthoamidophenylessigsäure und der Orthoamidophenylglycolsäure, sind schon allgemein angenommen. Für das Isatin jedoch ist die verdoppelte Formel wahrscheinlicher (*diese Berichte* XV, 248).

3. Substituirte Diindole. Die vielen für das Indigotin vorgeschlagenen Strukturformeln lassen alle irgend eine Eigenthümlichkeit desselben ausser Betracht. Den Formeln von Strecker, von Emmerling und Engler und von Baumann und Tiemann z. B. widerspricht die Beobachtung von Berthelot, dass das Indigotin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff keinen Kohlenwasserstoff mit C_{16}, sondern nur C_8H_{18}, C_7H_{16} und CH_4 giebt. Die Formel von Böttinger entspricht nicht der von Sommaruga beobachteten Dampfdichte, nach welcher das Indigotin das Molekulargewicht der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ besitzt. Ueberhaupt muss eine Strukturformel des Indigotins noch folgenden Bedingungen Genüge leisten. Seiner Bildung aus Orthonitrozimmtsäure nach und des Ueberganges in Anthranilsäure wegen ist das Indigotin ein disubstituirtes Benzol der Orthoreihe, aus welchem Grunde es auch einen Anilinrest enthalten muss. Da es sich nicht mit Säuren vereinigt, so ist es jedenfalls kein Amin, sondern wird Imidwasserstoff enthalten, weil es beim Erwärmen mit Benzoylchlorid Benzoylindigo bildet. (Schwarz, *Jahresb. f. Chem.* 1863, 553.) Seiner Unlöslichkeit in Alkalien wegen kann es kein Hydroxyl enthalten, ausserdem auch keine Aldehyd- oder Ketongruppen, letztere schon desswegen nicht, weil es sich zu Ammoniak ganz indifferent verhält, ein Umstand, der auch eine Chinonformel ausschliesst. Verfasser hat krystallinisches Indigotin stundenlang mit concentrirten Ammoniak gekocht ohne irgend welche Zersetzungsprodukte zu erhalten. Allen eben angeführten Forderungen entspricht die von Ljubawin aufgestellte Formel (*diese Berichte* XV, 248). Das Indigotin enthält also die hypothetische Gruppe $C \overset{O}{\diagdown\!\diagup} C$ des Allylenoxyds, Der Entstehung des letzteren bei der Oxydation des Allylens ganz analog ist auch die Bildung des Indigotins nach Baeyer aus Nitrophenylpropiolsäure beim Kochen mit einem Alkali und Zucker. Im ersteren Falle wird Methylacetylen durch Chromsäure, im letzteren Phenylacetylen durch die in der

Substanz selbst enthaltene Gruppe NO_2 oxydirt. Die Ljubawin'sche Strukturformel erklärt endlich auch den Uebergang des Indigotins in Indigoweiss und Isatin. Im letzteren Falle gehen die beiden Gruppen C_2O durch Oxydation in $CO - CO$ über, und da hierbei die doppelte Bindung aufgehoben wird, so wird es auch verständlich, weshalb man aus dem Isatin nicht direct zum Indigo übergehen kann. Das Indigoweiss dagegen lässt sich leicht wieder in das Indigotin überführen, weil bei der Reduktion die doppelte Bindung nicht zerstört worden ist.

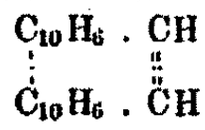
Jawein.

Ueber die Bildung eines Aldehyd-Ketons und eines Glycols der aromatischen Reihe von E. Burcker (*Compt. rend.* 94, 220). Unter Benutzung der von Etard aufgefundenen Reaction durch Einwirkung von Chlorchromsäure auf aromatische Verbindungen, welche die Methylgruppe enthalten, Aldehyde darzustellen, hat Verfasser Chlorchromsäure auf in 5 Theilen Chloroform gelösten Propylphenylketon $C_6H_5 . CO . C_2H_4 . CH_3$ (bei grösserer Concentration können gefährliche Explosionen eintreten), einwirken lassen. Es scheidet sich ein braunes Pulver $C_{10}H_{12}O.2CrO_2Cl_2$ ab. Giesst man nach beendeter Reaction die ganze Masse in Wasser, trennt die Chloroformlösung vom Wasser und verjagt das Chloroform, so hinterbleibt das Aldehyd-Keton $C_6H_5 . CO . C_2H_4 . CHO$, welches bei ca. 235° siedet, bei höherer Temperatur sich zersetzt, angenehm riecht, brennend schmeckt, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin löslich ist und schnell an der Luft, noch leichter durch Silberoxyd sich oxydirt zu Benzoylpropionsäure. Behandelt man den Benzoylpropionaldehyd in verdünnter weingeistiger Lösung mit Natriumamalgam, so liefert er Phenylbutylglycol $C_6H_5 . CHOH . C_2H_4 . CH_2OH$, welches durch Lösen in Alkohol und Chloroform gereinigt, eine dicke gelbliche, bei ca. 200° siedende Flüssigkeit ist, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform sich löst, mit Chloracetyl ein syrupförmiges Diacetat liefert und bei der Oxydation mit Chromsäure wieder in Benzoylpropionaldehyd übergeht. Pinner.

Beiträge zur Kenntniss der Tetrahydrocinchoninsäure von H. Weidel (*Monatsh. für Chem.* 8, 61—83) Herr Weidel hat die von ihm im vergangenen Jahre dargestellte Tetrahydrocinchoninsäure $C_{10}H_{12}NO_2$ (vergl. Ber. XIV, 683), eingehender untersucht. Durch andauerndes Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid entsteht die Acetylverbindung $C_{10}H_{10}NO_2$ (C_2H_3O), die aus verdünntem Weingeist in rhombischen Prismen krystallisirt ($a:b:c = 0.8477:1:0.5696$; Formen: 100, 010, 111) in Wasser und Weingeist in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich ist, mit Eisenchlorid keine Reaction giebt, bei 157° erweicht, bei 164 . 5° schmilzt und nur noch mit Basen Salze liefert. Das Kalksalz $(C_{12}H_{12}NO_3)_2Ca + {}_2H_2O$ ist ein leicht lösliches weisses Krystallpulver. Erhitzt man das Chlorhydrat der Hydrosäure mit Jodmethyl, so erhält man das Chlor- und Jodhydrat

der Methylhydrocinchoninsäure, welche mittelst Silberoxyd in Freiheit gesetzt, farblose Krystalle bildet, lufttrocken $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 + 2H_2O$ zusammengesetzt ist, über Schwefelsäure $1H_2O$ verliert, schon bei 100° sich zu zersetzen beginnt, bei 169—170° unter völliger Zersetzung schmilzt, eine sehr schwache Säure ist und mit Metallen sehr leicht lösliche, mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet. Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 HCl + H_2O$, bildet grose monosymmetrische Krystalle ($a:b:c = 1.2955:1:1.1925$, $\beta = 93°\,25.5'$, Formen: 100, 001, 101, 101), ist leicht, namentlich in warmem Wasser löslich, beginnt bei 100° sich zu zersetzen und liefert ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz. Das Jodhydrat $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 . HJ + H_2O$ bildet dem Chlorhydrat isomorphe Krystalle ($a:b:c = 1.3104:1:1.1417$, $\beta = 90°\,46.6'$), verliert im Vacuum das Krystallwasser und erleidet ebenfalls beim Erwärmen leicht Zersetzung. Die Oxydation der Hydrosäure lieferte keine fassbaren Producte. Beim Eintragen von Silbernitrit in die heisse verdünnte Lösung des Chlorhydrats der Hydrosäure entsteht Nitrosotetrahydrocinchoninsäure, $C_{10}H_{10}NO_2(NO)$, welche aus Wasser in leicht zersetzlichen, kleinen, glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 137° schmilzt, kaum in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol sich löst und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verharzt. Erhitzt man die Hydrosäure mit concentrirter Schwefelsäure allmählich auf 220°, so entsteht unter Entwickelung von schwefliger Säure neben humösen Substanzen in kleiner Menge Disulfocinchoninsäure nnd anscheinend Trisulfocinchoninsäure. Destillirt man die Hydrosäure über Zinkstaub, so erhält man eine Base $C_{10}H_9N$, Chinolepidin ($C_{10}H_{11}NO_2 + 2H = C_{10}H_9N + 2H_2O$), welches durch partielle Oxydation des Rohöls gereinigt, bei 256.8° siedet, gegen Luft und Licht fast unempfindlich ist, ein schwer lösliches, in asymmetrischen Krystallen anschiessendes Platindoppelsalz $(C_{10}H_9N . HCl)_2 PtCl_4$ und ebenso ein schwer lösliches, in monosymmetrischen Nadeln krystallisirendes, bei 188—190° schmelzendes Golddoppelsalz $C_{10}H_9NHClAuCl_3$ liefert und durch Chromsäure zu Cinchoninsäure $C_{10}H_7NO_2$ oxydirt wird. Pinner.

Ueber einen aus β-Naphtol dargestellten zweiatomigen Alkohol von G. Rousseau (*Compt. rend.* 94, 133). In der Absicht, mit Hilfe der Reimer-Tiemann'schen Chloroformreaction aus β-Naphtol den entsprechenden Aldehyd zu gewinnen, hat Verfasser das Naphtol mit Natronlauge und Chloroform digerirt und dabei einen eigenthümlichen Alkohol erhalten. In einem geräumigen, mit Rückflusskühler verbundenen Kolben werden 300g β-Naphtol, 200g Natriumhydrat und 4L Wasser auf etwa 50° erhitzt, allmählich 300g Chloroform zutropfen gelassen und nach einstündigem Erwärmen in kleinen Antheilen noch 100g Natriumhydrat in wenig Wasser gelöst und 100g Chloroform zugesetzt. Man erhitzt noch eine Stunde, schliesslich auf

60°, destillirt dann das Chloroform ab und wäscht den entstandenen Niederschlag mit heissem Wasser, dann mit heissem Alkohol, mit Benzin und Aether und erhält so ein weisses Pulver, welches bei ca. 230° unter Zersetzung schmilzt, wenig in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sich löst, in Alkalien völlig unlöslich ist und beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine blutrothe, prächtig grün fluorescirende Lösung giebt. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{22}H_{14}O_2$, giebt, in Schwefelkohlenstoff gelöst mit Brom unter Wasserabspaltung einen goldfarbenen Niederschlag, der 3 Br. enthält, mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure Dichloride, resp. Dibromide, die sehr wenig beständig sind und schon durch Alkohol in das Anhydrid verwandelt werden, mit Essigsäureanhydrid das Diacetat $C_{22}H_{12}O_2(C_2H_3O)_2$, welches in feinen seidenglänzenden, bei 192° schmelzenden Nadeln krystallirt, endlich mit Phosphorpentachlorid das Anhydrid $C_{22}H_{12}O$, welches bei 198.5° schmelzende Nadeln bildet. Verfasser hält die Verbindung $C_{22}H_{14}O_2$ für eine pinakonartige Substanz, das Anhydrid für das entsprechende Pinakolin, die vielleicht von den Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_6$  $C_{10}H_6$ oder  abzuleiten sind.

Pfaundler.

Untersuchung des kaukasischen Petroleums von W. Markownikow und W. Ogloblin. (Vorl. Mitth. *J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (1) 36). In einer früheren Mittheilung (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1881, (1) 179) haben Verfasser gezeigt, dass die Destillate des kaukasischen Petroleums, welche unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zwischen 150—300° und unter einem Drucke von 20 mm zwischen 210—330° übergehen, nach Entfernung der sauerstoffhaltigen Verbindungen eine der Formel C_nH_{2n-2} sich nähernde Zusammensetzung besitzen. Werden aber die an Kohlenstoff reicheren Kohlenwasserstoffe entfernt, so entspricht die Zusammensetzung der Formel C_nH_{2n}. Die Menge der bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure reagrienden Kohlenwasserstoffe schwankt zwischen 10 und 20%, je nach den verschieden siedenden Antheilen des Petroleums. Alle in den Grenzen von 5° oder 10° siedenden Kohlenstoffe gaben beständig ein schwer zu trennendes Gemisch von Sulfosäuren. So z. B. wurde aus der Fraktion 180—190° ein Sufosalz von der Formel $C_{11}H_{15}SO_3Na + 4H_2O$ und das Salz der Cymolsulfosäure erhalten. Aus der Fraktion 190—200° wurden 2 isomere Sulfosäuren des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{14}$ ausgeschieden. Die zwischen 240—250° siedenden Kohlenwasserstoffe gaben die Sulfosalze $C_{13}H_{13}SO_3Na + H_2O$ und $C_{12}H_{12}(SO_3Na)_2 + 3H_2O$, und ausserdem noch ein Gemisch zweier Sulfosäuren, aus denen ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{14}$ erhalten wurde. Nach dem Behandeln der Fraktion 240—250° mit Schwefel-

säure blieb ein Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe und zwar, nach der Dampflichte-Bestimmung zu ertheilen, von der Formel $C_{14}H_{28}$ und $C_{15}H_{30}$. Verfasser ziehen den Schluss, dass der zwischen 180—200° siedende Antheil des Petroleums, ausser einer geringen Menge des Kohlenwasserstoffes $C_{11}H_{16}$, die Kohlenwasserstoffe CnH_{2n} und, als Hauptbeimengung Metamethylpropylbenzol und wahrscheinlich auch Durol enthält. Die zwischen 240—250° siedenden Antheile bestehen ihrer Meinung nach aus einem isomeren Propylnaphtalin $C_{13}H_{14}$ und den Kohlenwasserstoffen $C_{12}H_{14}$, $C_{11}H_{14}$ und endlich $C_{15}H_{30}$. Diese Mannichfaltigkeit erklärt hinlänglich die Unbeständigkeit der Siedetemperatur des Petroleums. Es ist kein Grund zur Annahme vorhanden, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht als solche schon im Petroleum vorhanden sind. Mit welcher Leichtigkeit sich die gasförmigen Kohlenstoffe im Petroleum auflösen und wie schwer dieselben daraus auszutreiben sind, ist gleichfalls von Markownikow und Ogloblin schon früher angedeutet. So z. B. muss zur vollständigen Austreibung des Butylens das Petroleum wenigstens bis zu 250° erhitzt werden. Jawein.

Ueber die complexe Funktion des Morphins und seine Umwandlung in Pikrinsäure von Chastaing (*Compt. rend.* 94, 44). Kali, Natron, Baryt und Kalk lösen Morphin im Verhältniss von 1 Aeq. zu 1 Aeq., und die im Vacuum verdunsteten Lösungen liefern krystallisirte Produkte, welche 1 Aeq. Base, 1 Aeq. Morphin und 2 Aeq. Wasser enthalten. Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Morphin bei 100° in eine Säure, die $C_{10}H_9NO_9$ zusammengesetzt und vierbasisch sein soll. Sie ist schwer krystallisirbar, ihr Baryt- und Bleisalz enthalten $4H_2O$ und beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure auf 100° geht die Säure in Pikrinsäure über.

1l Wasser löst bei 0° Spuren von Morphin, bei 10° 0.1 g, bei 20° 0.2 g, bei 30° 0.3g, bei 40° 0.4g. Oberhalb 45° steigt die Löslichkeit stärker. Pinner.

Ein neues Chinaalkaloïd von David Howard und John Hodgkin (*Chem. Soc.* 1882, I, 66—68). Ueber das neue Alkaloïd aus China cuprea, welches bereits in *diesen Berichten* XV, 379 als Ultrachinin beschrieben worden ist, werden, indem für dasselbe der Name Homochinin vorgeschlagen wird, nachstehende Mittheilungen gemacht.

Es löst sich in 100 cc Aether von 12° zu 0.57 g, mehr in alkoholhaltigem Aether; 100 cc Alkohol von 90 pCt lösen bei 12° 7.64 g. Das Sulfat krystallisirt mit 6 Mol. Wasser, verwittert sehr leicht und löst sich bei 100° in 100 Theilen Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur in 400 Theilen, dagegen leicht in säurehaltigem Wasser. Das Oxalat ist schwer löslich, ebenso das Tartrat. Das salzsaure, salpetersaure und jodwasserstoffsaure Salz lösen sich leicht und sind geneigt, sich aus übersättigter Lösungen als Oel auszuscheiden. Mit Chlor und Ammoniak

giebt die Base nicht die Chininreaktion. (Im Gegensatz zur Mittheilung von Wiffen.) Die schwefelsaure, wässrige Lösung zeigt Fluorescenz. In einer 5procentigen, spirituösen Lösung besitzt das Alkoloïd die Rotation -158^0, das Sulfat in saurer wässriger Lösung von 5 pCt. mit 0.5 pCt. Säure -209^0, mit 1 pCt. Säure -220^0. Mylius.

Untersuchungen über das Pilocarpin von Chastaing (*Compt. rend.* **94**, 223). Durch Einwirkung von stark überschüssigem schmelzendem Kaliumhydrat auf Pilocarpin entsteht nach Verfasser Methylamin, Kohlensäure, Buttersäure und Spuren von Essigsäure. Verfasser glaubt, dass die Zersetzung des Alkaloïds nach der Gleichung verlaufe:

$$C_{11}H_{16}N_2O_2 + 5H_2O = 2C_4H_8O_2 + 2CH_5N + CO_2 + O?$$

Zuweilen entstehen geringe Mengen von Pyridinkörpern. Pinner

Ueber das ätherische Oel von Satureia montana von A. Haller (*Compt. rend.* 94, 132). Das ätherische Oel dieser in den Seealpen wachsenden kleinen Pflanze ist eine leicht bewegliche orangegelbe Flüssigkeit von aromatischem Geruch und dem spec. Gewicht 0.7394 bei 17^0. In 200 mm langer Schlicht ist ihr Rotationsvermögen $(\alpha)_D = -6.50$ bei 17^0. Beim Schütteln mit Natronlauge lösen sich 30—40 pCt. des Oeles und es scheidet sich nach Entfernung des ungelösten Kohlenwasserstoffes aus der alkalischen Flüssigkeit beim Ansäuern ein flüssiges Phenol ab, das bei 232—234^0 siedet und Carvacrol ist. Zur besseren Identificirung wurde das Carvacrol mittelst Natrium und Kohlensäure in die Carvacrolinsäure übergeführt und hierbei zwei durch Eisenchlorid sich blaufärbende Säuren erhalten, von denen die eine leichter löslich war und bei 118—120^0, die andere bei 134—135^0 schmolz. — Die Kohlenwasserstoffe des ätherischen Oels schieden sich bei der Fractionirung in ein bei 172—175^0 und ein bei 180—185^0 siedendes Oel. Pinner.

Physiologische Chemie.

Ueber α- u. β-Amylan, Bestandtheile gewisser Cerealien von C. O'Sullivan (*Chem. Soc.* 1882, I, 26). Gemahlene Gerste wurde mit Alkohol extrahirt, der Rückstand mit Wasser von 35—40^0 Wärme aufgenommen, die Lösung eingedampft und mit Alkohol gefällt. Kaltes Wasser entzog diesem Rohprodukt das β-Amylan, während das α-Amylan als eine krümliche Masse zurückblieb und durch wiederholtes Ausziehen mit verdünnter Salzsäure, Lösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol gereinigt wurde. Das α-Amylan hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$; es reducirt Fehling'sche Lösung nicht; durch ver-

dünnte Schwefelsäure wird es leicht in Traubenzucker übergeführt, ohne, wie die Stärke, Zwischenprodukte zu liefern. Das specifische Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_j = -24^0$. — Das in kaltem Wasser lösliche β-Amylan, $C_6H_{10}O_5$, wurde in derselben Weise durch Salzsäure und Alkohol gereinigt. Es hat das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_j = -72^0$; durch Kochen mit Kalkmilch wird es in eine Modification übergeführt, deren specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_j = -144^0$ beträgt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Traubenzucker verwandelt. Wenig α-Amylan wurde auch im Roggen, β-Amylan im Roggen und Weizen gefunden. Schotten.

Ueber das Einweichen der Gerste von E. Mills und J. Pettigrew (*Chem. Soc.* 1882, I. 38). Die mit Wässern von verschiedener Zusammensetzung angestellten Versuche ergaben, dass ein Wasser der Gerste desto mehr Extractivstoffe entzieht, je reicher es an Calciumcarbonat oder Calciumsulfat ist, dass diese Extracte aber auch desto ärmer an Albuminoïden sind. Ein Ausgleich würde also erreicht durch ein Wasser mittlerer Härte, das etwa $^1/_{10}$ pCt. Calciumsulfat enthielte und von Calciumnitrat einige zehntel Theile auf 100000 Theile Wasser. Vielleicht würde es sich auch empfehlen, nur soviel Wasser anzuwenden, als eben zur Sättigung der Gerste nöthig ist. Schotten.

Ueber die diastatische Wirkung des Speichels von R. H. Chittenden und W. L. Griswold (*Americ. Chem. Journ.* 1881, 305). Die Wirkung des Speichels wurde geprüft, indem 1 g Stärke mit 25 ccm Wasser aufgekocht, dieser Kleister nach dem Abkühlen mit 50 ccm Wasser, resp. verdünnter Salzsäure, Natriumcarbonatlösung, künstlichem Magensafte und 25 ccm gemischten Speichels gemischt wurde. Diese 100 ccm wurden etwa drei Viertelstunden bei 38—40° digerirt und nach 5facher Verdünnung mit Fehling'scher Lösung der Gehalt an Dextrose bestimmt nach der Methode von Märcker (*Landw. Vers.-Stat.* 25, 115). Das Kupferoxydul wurde abfiltrirt und nach der Reduction als Kupfer gewogen. Durch wässrige Speichellösung wurden im Mittel 0.4632 gr Zucker gebildet. Diese Zahl ist in der folgenden Tabelle = 100 gesetzt. Die Zahlen geben die Mittel von 9 Versuchsreihen an; für jede Versuchsreihe war der Speichel auf einmal gesammelt worden. Der Magensaft wurde bereitet, indem zu 100 ccm der entsprechend verdünnten Salzsäure 5 ccm eines Glycerinextracts von Pepsin aus Ferkelmagen gesetzt wurden.

Wasser	100
0.005 pCt. Salzsäure	109.6
0.025 » »	76.5
0.050 » »	8.2

0.005	pCt.	Na_2CO_3	95.9
0.025	»	»	88.8
0.050	»	»	88.3
0.150	»	»	79.3
0.300	»	»	87.7
0.025	»	HCl + Magensaft	133.9
0.050	»	» »	0
Speichel vor dem Gebrauche mit 0.2 pCt. HCl und Magensaft 2 Stunden bei 40° digerirt dann neutralisirt			0—35.6

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass der Speichel die grösste diastatische Wirkung bei schwach saurer Reaktion besizt; es steht dies in Uebereinstimmung mit einer Beobachtung von Astaschewsky (*Centralblatt f. d. med. Wiss.* 1878, 15). Alkalische Reaktion beeinträchtigt die Wirkung des Speichels nur wenig. Die Wirkung wird durch Magensaft vollständig aufgehoben, lange bevor die saure Reaktion den Grad erreicht hat, welchen natürlicher Magensaft besitzt. Wie die zuletzt angegebene Zahl zeigt, wird das Ferment des Speichels durch längere Digestion mit saurem Magensaft vollständig zerstört. — Was die Umwandlungsproducte der Stärke betrifft, so werden aus 14 gr, die 15 Stunden lang mit 600 ccm Wasser und 200 ccm filtrirtem Speichel bei 40° digerirt waren, 5.78 gr krystallisirte Maltose erhalten. Das Reaktionsproduct wurde zu dem Ende eingedampft, der alkoholische Auszug mit Aether versetzt und die sich hierbei zuerst ausscheidende gummiartige Masse abfiltrirt. Nachdem diese Procedur dreimal wiederholt war und immer neue Quantitäten Aether zugesetzt waren, schied sich die Maltose in Nadeln aus. Schotten.

Weiterer Beitrag zur Chemie der Galle von G. Hüfner (*Journ pr. Chem.* [2] **25**, 97). Um die Frage nach dem Mengenverhältniss der beiden in der Rindsgalle enthaltenen Gallensäuren in den Fällen zu entscheiden, wo die Galle auf Zusatz von Aether und Salzsäure ohne Weiteres krystallisirt und wo diese Krystallisation ausbleibt, wurden 10 Species von frischer Galle nach der Strecker'schen Methode mit basisch essigsaurem Blei gefällt, die Bleisalze in die Barytsalze verwandelt und in den letzteren durch Schmelzen mit Soda und Salpeter und Fällen mit Chlorbarium die Menge der Schwefelsäure resp. der Taurocholsäure bestimmt. Es zeigte sich, dass von den zehn Proben sechs, welche auf Zusatz von Aether und Salzsäure sofort krystallisirten 12—19.8 pCt. taurocholsauren und 80.2—88 pCt. glycocholsauren Baryt lieferten; eine, welche langsam krystallisirte, 28.8 pCt. tauro- und 71.2 pCt. glycocholsauren Baryt, drei, welche nicht krystrallisirten, 42.7—51.3 pCt. tauro- und 47.7—57.3 glycocholsauren Baryt. Dass die Krystallisation nicht von der absoluten

Vermehrung der Glycocholsäure abhängt, geht daraus hervor, dass krystallisirende Galle diese Eigenschaft auch bei 6facher Verdünnung beibehält, während nicht krystallisirende auch oft nach Eindampfen auf den 4. Theil ihres Volums noch nicht krystallinisch gefällt wurde. Dass aber auch die Fähigkeit des Krystallisirens nicht von dem relativen Verhältniss der beiden Säuren abhängt, folgt daraus, dass Gemenge der reinen Natronsalze sofort krystallinisch gefällt werden, wenn die Menge der einen Säure nur den 6. Theil der anderen beträgt, ebensowohl als wenn sie das sechsfache der anderen ausmacht. Es wird also wahrscheinlich, dass die Krystallisation in taurocholsäurereicher Galle durch die Anwesenheit eines noch unbekannten Stoffes verhindert wird. Schotten.

Analytische Chemie.

Bemerkung zur Berichtigung des Herrn Dr. R. Fresenius. (*Diese Berichte* XV, 331.) Der berichtigte Satz des Referats über die Abhandlung von Kupferschläger ist lediglich dem Original entnommen; im *Bull. Soc. Chim.* 36, S. 647, Zeile 11—3 v. u. heisst es wörtlich: Nous nous sommes assuré que l'on réussit très bien à découvrir les acides phosphorique et arsénique . . . pour vuque . . . et qu'il n'y ait pas présence des matières organiques surtout pas d'acide tartrique, dont l'addition est recommandée par Frésénius. Gabriel.

Die Quinquaud'schen Methoden zur Harnstoffbestimmung von C. Arnold (*Repert. f. anal. Chem.* 1882, 4—7). Verfasser prüfte die von Quinquaud vorgeschlagene Modifikation der Harnstoffbestimmung mit Natriumhypobromit (vgl. *diese Berichte* XIV, 2304) und verglich die Resultate mit denen, welche von ihm mittels desselben Reagens nach den Angaben anderer Analytiker ausgeführt, erhalten worden sind. Er gelangt zu dem Schlusse, dass die obige Methode ebenso wie die übrigen mit Hypobromit stattfindenden Harnstoffbestimmungen seit der Vervollkommnung des Liebig'schen Verfahrens durch Pflüger[1]) zu streng wissenschaftlichen Bestimmungen gänzlich ungeeignet sind. — Nach einer späteren Mittheilung des Verfassers (l. c. p. 41) ist es demselben gelungen, die Hüfner'sche Methode zur Bestimmung des Gesammtstickstoffes im Harn zu modificiren. Ein Bericht darüber ist in Aussicht gestellt. Proskauer.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 780 u. 2442.

Untersuchung mehrerer Moste verschiedener Abstammung, aus denselben dargestellter Weine und Kunstweine von R. Kayser (*Repert. d. anal. Chemie* 1882. No. 1, 1—3 und No. 4, 52—55).

I. Franken, Riesslingtraube, 14. Oktober 1881.

In 100 ccm bei 15° sind enthalten:

	Most 1.	Wein 2.	Gallisirung mit Rohrzucker 3.	Gallisirung mit Traubenzucker 4.	Chaptalisirung 5.	Gipsung 6.	Petiotisirung 7.	
Alkohol	0	6.6	12.2	9.1	6.6	6.7	10.40	ccm
Extrakt	17.87	2.53	2.11	5.91	2.19	2.80	1.98	g
Asche	0.33	0.26	0.10	0.17	0.28	0.29	0.16	»
SO_3	0.010	0.006	0.002	0.01	0.006	0.077	0.002	»
P_2O_5	0.031	0.024	0.020	0.021	0.023	0.025	0.017	»
Ca O	0.012	0.009	0.007	0.018	0.027	0.039	0.006	»
Mg O	0.012	0.011	0.012	0.009	0.012	0.012	0.008	»
Freie Säure a. Weinsäure berechnet .	1.365	1.275	0.765	0.802	0.660	1.297	0.448	»
Gesammtweinsäure .	0.501	0.343	0.120	0.140	0.014	0.260	0.150	»
Freie Weinsäure .	0.188	0.012	0	0	0	0.160	0	»
Aepfelsäure . . .	0.720	0.715	0.400	0.388	0.710	0.716	0.165	»
Bernsteinsäure . .	0	0.110	0.140	0.114	0.112	0.101	0.127	»
Glycerin	0	0.650	1.15	0.80	0.600	0.700	0.900	»
Zucker	13.90	0.21	0.18	0.34	0.200	0.18	0.300	»
K_2O	0.156	0.117	0.051	0.081	0.134	0.127	0.093	»
Essigsäure . . .	0	in sehr geringen Mengen vorhanden.						

2. Wein, aus Most 1. dargestellt. 3. 500 ccm Most, 368 ccm destillirtes Wasser und 132.5 g weisser Kandiszucker (Spuren von Asche gebend). 4. Wie bei 3. 5. 1 L Most und 5 g gefälltes reines Calciumcarbonat. 6. 1 L Most und 2 g gebrannter Gyps. 7. 330 g Trester der obigen Traube, 200.0 g weisser Kandiszucker mit der erforderlichen Menge destillirten Wassers auf 1 kg gebracht. 330 g Trester entsprechen 1 kg der Traube.

II. und III. Pfälzer, Riesslingtraube, 16. Oktober 1881.

In 100 ccm bei 15°.

	Most II. 1.	Wein II. 2.	Most III. 1.	Wein III. 2.	Chaptalisirung III. 3.	Gipsung III. 4.	
Alkohol	0	7.7	0	9.5	9.4	9.6	ccm
Extrakt	18.90	2.20	22.15	2.26	2.08	2.24	g
Asche	0.295	0.22	0.350	0.22	0.28	0.34	»
SO_3	0.010	0.007	0.012	0.004	0.006	0.121	»
P_2O_5	0.035	0.027	0.036	0.022	0.032	0.032	»
CaO	0.017	0.009	0.014	0.010	0.003	0.006	»
MgO	0.012	0.012	0.015	0.014	0.014	0.015	»
Freie Säure, a. Weinsäure berechnet .	0.940	0.900	0.865	0.810	0.600	0.860	»
Gesammtweinsäure .	0.250	0.222	0.254	0.192	0.090	0.085	»
Freie Weinsäure .	0.054	0	0	0	0	0	»
Aepfelsäure . . .	0.585	0.530	0.435	0.422	0.418	0.420	»
Bernsteinsäure . .	0	0.100	0	0.155	0.150	0.140	»
Glycerin	0	0.670	0	0.855	0.795	0.840	»
Zucker	15.60	0.150	18.50	0.200	0.190	0.190	»
K_2O	0.130	0.115	0.158	0.113	0.154	0.148	»
Essigsäure . . .	in sehr geringer Menge vorhanden.						

(III. 3. Zu 1 L Most III. 1. wurden 1 g Calciumcarbonat zugesetzt; III. 4. zu 1 L Most III. 1. 2.0 g gebrannter Gips gefügt.)

In 100 ccm bei 15° sind enthalten:

	Pfälzer, Gimmeldingen Traminertraube, 22. October 1881.			Franken Riessling 24. October 1881.		Südtyroler Traube, roth 14. October 1881.		Ungar. Traube, weiss, Hidegkut bei Pest 10. October 1881.		Ungar. Traube, roth, Budakesz bei Pest 10. October 1881.			Rosinenwein Südspanisch			
	Most	Wein	Wein aus Trestern	Most	Chaptalisirung	Most	Wein (ohne Trester)	Most	Wein	Most	Wein	Petiotisirung	nach 3 täg. Gährung	nach vollendeter Gährung	Gähr.-versuch mit Rohrzucker	
	IV. 1.	IV. 2.	IV. 3.	V. 1.	V. 2.	VI. 1.	VI. 2.	VII. 1.	VII. 2.	VIII. 1.	VIII. 2.	VIII. 3	IX. 1.	IX. 2.	X.	
Alkohol	0	13.7	2.4	0	8.4	0	10.6	0	11.5	0	9.3	9.1	8.4	10.3	10.3	ccm
Extrakt	25.93	2.84	1.48	20.76	2.44	25.12	3.52	26.35	3.16	22.2	2.97	7.14	—	2.27	6.28(?)	g
Asche	0.43	0.26	0.31	0.26	0.22	0.36	0.21	0.30	0.19	0.28	0.23	0.18	—	0.43	0 39	»
SO_3	0.019	0.012	0.003	0.015	0.013	0.007	0.005	0.008	0.006	0.013	0.006	0.004	—	0.012	—	»
P_2O_5	0.043	0.038	0.016	0.034	0.030	0.029	0.026	0.043	0.038	0.036	0.033	0.017	—	0.029	—	»
CaO	0.019	0.008	0.007	0.013	0.006	0.014	0.006	0.018	0.011	0.016	0.014	0.009	—	0.003	—	»
MgO	0.016	0.015	0.010	0.014	0.014	0.014	0.014	0.015	0.015	0.019	0.017	0.007	—	0.015	—	»
Freie Säure a. Weinsäure berechnet	0.54	0.40	0.53	1.20	0.600	0.787	0.624	0.817	0.750	0.900	1.050	0.870	—	0.310	—	»
Gesammtweinsäure	0.080	0.072	0.202	0.435	0.010	0.265	0.140	0.312	0.096	0.062	0.048	0.138	—	0.192	—	»
Freie Weinsäure .	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—	»
Aepfelsäure . . .	0.38	0.34	0.288	0.920	0.900	0.550	0.542	0.636	0.620	0.844	0.832	0.466	—	0.240	—	»
Bernsteinsäure . .	0	vorh.	vorh.	vorh.	verh.	0	0.122	0	vorh.	0	0.111	0.104	—	1 140	—	»
Glycerin	0	1.24	0.200	0	0.80	0	1.14	0	1.122	0	0.880	1.045	0.764	0.964	1.160	»
Zucker	25.0	0.36	0.21	16.94	0.24	21.74	0.844	20.83	0.777	18.69	0.250	4.260	—	0.220	—	»
K_2O	0.188	0.152	0.126	0.170	0.168	0.139	0.102	0.115	0.066	0.162	0.094	0.073	—	0.197	—	»
Essigsäure . . .	0	vorh.	0.034	0	0.026	0	0 036	0	0.030	0	0.080	0.035	—	0.034	—	»

VIII 3. 330 g Trester wurden mit 300 g und 1.5 L destillirtem Wasser digerirt und dann der Gährung überlassen, nach 6 Tagen gepresst und weiter gähren gelassen. — X. 200 g Kandiszucker, 2 g gefälltes Calciumphosphat, 4 g Weinsäure, 2 g Chlorammonium, 2 g Kaliumsulfat, 10 g ausgewaschene Bierhefe; das Gesammtquantum Flüssigkeit betrug 2 L. (?) — Ueber die eingeschlagenen Methoden, sowie über die aus den ausgeführten Untersuchungen zu ziehenden Schlüsse wird Verfasser demnächst Bericht erstatten.

XI. Bestimmung des Schwefelsäureanhydrid-Gehaltes in aus französischen Trauben gekelterten Mosten.

	Rothe Traube aus der Nähe von Bordeaux	Weisse Traube aus der Nähe von Bordeaux	Rothe Traube bei Perpignan	Rothe Traube bei Paris	Rothe Traube bei Reims 1	Rothe Traube bei Reims 2
Schwefelsäureanhydrid in 100 ccm Most	0.012	0.009	0.015	0.014	0.012	0.008 g

Proskauer.

Ueber die Bestimmung der Verunreinigung der Rapskuchen durch anderweitige Senföl gebende Samenkuchen von Ulex (*Repert. f. anal. Chem.* 1882, 3—4.) Verfasser rührt 50 g der gepulverten Rapskuchen mit ½ L destillirtem Wasser an, destillirt und behandelt das Destillat mit Bromwasser; darauf fällt er mit Chlorbariumlösung die gebildete Schwefelsäure aus. 233 Theile $BaSO_4$ entsprechen 99 Theilen Senföl. Von letzterem wurden in Rapskuchen nur 0.0238 pCt. gefunden.

Proskauer.

Ueber die Anwendbarkeit des Palladiums zur Absorption von Wasserstoff von A. Tschirikow. (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1) 47.) Um die Anwendbarkeit des Palladiums zur quantitativen Bestimmung des sich in geschlossenen Röhren ausscheidenden Wasserstoffs zu prüfen, wurde folgender Versuch ausgeführt. In ein Glasrohr wurden 14,5 cc Salzsäure gegossen, über derselben mit Hilfe von Glaswolle 0,551 g Zink befestigt und zuletzt mittelst eines Korkes eine Palladiumspirale hineingebracht, worauf dann die Röhre zugeschmolzen und das Zink durch Schütteln in die Säure gebracht wurde. Als am andern Tage die Röhre unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln geöffnet wurde, so war nicht nur kein Druck vorhanden, sondern ein Theil des Wasserstoffs hatte sich noch wahrscheinlich mit dem Sauerstoff der zurückgebliebenen Luft zu Wasser vereinigt. Nach der Berechnung musste in der Röhre ein Druck von 25 Atmosphären geherscht haben und mussten 187 cc Wasserstoff entwickelt worden sein. Fast dieselbe Menge Wasserstoff konnte aus der Palladiumspirale beim

Erwärmen bis zu 350° wiedererhalten werden. Die Ausscheidung von Wasserstoff aus der Legirung Pd_2H geht beim Erwärmen so regelmässig vor sich, dass Verfasser den Vorschlag macht, den Palladiumwasserstoff als Quelle zur Darstellung von chemisch reinem Wasserstoff zu benutzen.

Jawein.

150. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Drevermann in Dortmund. Gewinnung der in den mineralischen Phosphaten enthaltenen, in Wasser unlöslichen Phosphorsäure als lösliche Alkaliphosphate, sowie Regenerirung der erzielten Nebenprodukte. (D. P. 16168 vom 13. Juli 1880.) Um lösliche Phosphorsäure aus mineralischen Phosphaten, und Entphosphorungsschlacke zu erhalten, werden dieselbe mit Salzsäure von solcher Concentration behandelt, dass die Ausscheidung von gallertartigem, kieselsauren Kalk und die Wiederausfällung bereits gelöster Phosphorsäure gehindert wird. Dies geschieht entweder in geschlossenen Gefässen unter Erwärmung auf 80—90° C. oder in offenen Gefässen unter Zusatz von Eisenspänen, um Eisenoxydphosphat zu bilden. Letzteres wird durch Behandlung mit Alkalisulfiden in Alkaliphosphat und Schwefeleisen umgesetzt, das letztere ausgewaschen und die Lösung bis zur Abscheidung des Alkaliphosphats concentrirt. Bei Verwendung von Phosphoriten zur Düngerbereitung wird das Eisenoxydphosphat mit Kalkmilch, unter gleichzeitigem Einblasen von Luft erhitzt. Die Ausfällung wird bis zur Abscheidung des Eisens als Eisenoxydhydrat und des Mangans als Mangansuperoxydkalk fortgesetzt. Die nach Auswaschen des letzteren zurückbleibende Flüssigkeit wird abgedampft, der Kalk mit Magnesiumsulfat gefällt, das Chlormagnesium enthaltende Filtrat bis zum Erstarren desselben abgedampft, und der Weissgluth ausgesetzt. Die entwickelte Salzsäure wird aufgefangen, das Magnesiumoxyd durch Vermahlen mit Kalkhydrat auf einer Nassmühle chlorfrei gemacht.

Eduard Bohlig in Eisenach und Otto Heyne in Leipzig. Verfahren und Apparat zum Reinigen von Wasser unter Anwendung eines Gemenges von kaustischer Magnesia oder basisch kohlensaurer Magnesia und Sägespänen. (D. P. 16874 vom 14. April 1881.) Die Reinigungsbatterie besteht aus mehreren Cylindern mit Siebböden, auf welchen das genannte Gemisch liegt. Das Wasser tritt unten ein und passirt systematisch die Cylinder, von denen immer einer zum Entleeren und Beschicken ausgeschaltet

ist. Die fein vertheilte Magnesia absorbirt die Kohlensäure des Wassers, und in Folge dessen schlägt der kohlensaure Kalk sich in krystallinischer Form auf der Masse nieder.

F. A. Krupp in Essen. (Verfahren zur Nerstellung dichten Metallgusses. (D. P. 17096 vom 30. Juni 1881.) Die Gussform wird gleich nach dem Giessen mit einem Reservoir voll flüssiger Kohlensäure in Verbindung gesetzt. Aus diesem gelangt Kohlensäure in den oberen Theil der Gussform und drückt auf das Metall. Der obere Theil der Form enthält ein feuerfestes Futter. Die ganze Form wird gleich nach dem Giessen mit einem schlechten Wärmeleiter umgeben.

Theodor Fleitmann in Iserlohn. Verfahren zur Unschädlichmachung der in Hüttengasen enthaltenen schwefligen Säure in mit porösen Metalloxyden beschichteten Schachtöfen. (D. P. 17397 vom 21. August 1881.) Die schweflige Säure enthaltenden Hüttengase werden durch einen Schachtofen geleitet, welcher mit dem Oxyd eines zu dem Schwefel grosse Verwandtschaft habenden Metalls, z. B. mit Eisenoxyd, und Kohle gefüllt ist. Dabei werden die Hüttengase, vermischt mit geringen Mengen atmosphärischer Luft, vermittelst eines Gebläses in den Ofen eingeblasen und zur Unterhaltung der Verbrenung der Kohle und zur Reduction des Metalloxydes benutzt. Das reducirte Metall verbindet sich mit dem ebenfalls seines Sauerstoffes beraubten Schwefel der schwefligen Säure zu einem Schwefelmetall, welch letzteres sich am Boden des Schachtofens ansammelt.

Carl Friedrich Claus in London. Verfahren zur Herstellung von Schwefelzink unter gleichzeitiger Gewinnung der Hydrate der alkalischen Erden. (D. P. 17399 vom 26. August 1881; Zusatzpatent zu 6733.) Zinkoxyd aus gerösteten Zinkerzen oder von den Abschaumrückständen bei der Verzinkung von Eisen herrührend, wird in Ammoniakflüssigkeit gelöst. Kleine Mengen fremder Metalle werden aus der Lösung durch ein wenig Schwefelstrontium oder -barium entfernt. Die klare Lösung wird dann mit so viel Schwefelstrontium (oder -barium) versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Diese Fällung geschieht unter Erwärmen in einem geschlossenen Gefässe, aus welchem das Ammoniak abgeleitet wird. Der Niederschlag von Schwefelzink wird nach dem Filtriren und Pressen in Retorten zur Rothgluth erhitzt, in Wasser abgeschreckt und gemahlen.

Aus dem Filtrat wird das darin enthaltene Ammoniak abdestillirt und jenes dann bis zur Krystallisation des Strontiumhydroxyds eingedampft.

J. W. Bottomley in Widness und R. S. Molesworth in Rochdale. Fabrikation von Natriumchlorat. (Engl. P. 3005 vom 8. Juli 1881.) Durch Mischen von Weinsäure und Soda wird eine

Lösung von Natriumbitartrat dargestellt. Diese wird mit einer heissen wässrigen Lösung von Kaliumchlorat versetzt. Die von dem gefällten Kaliumbitartrat filtrirte Lösung wird zur Krystallisation eingedampft.

J. J. Sachs in Sunbury. Bereitung eines Materials für Güsse. (Engl. P. 3012 vom 8. Juli 1881.) Die wesentlichsten Bestandtheile sind Schwefel und Pulver von Thonschiefer.

Sangerhäuser Aktien-Maschinenfabrik und Eisengiesserei, vorm. Hornung & Rabe in Sangerhausen. Verfahren zur Herstellung von trockenem Kalkpulver aus gebranntem Kalk unter Anwendung von Wasser- oder wasserhaltigem Alkoholdampf. (D. P. 16815 vom 12. Juni 1881.) Nach diesem Verfahren wird aus gebranntem Kalk ein trockenes Kalkpulver hergestellt, welches, wenn es mit Wasser oder wasserhaltigem Alkohol gemischt wird, die Temperatur dieser Flüssigkeiten nicht erhöht, welches also wesentlich Kalkhydrat ist. Der Kalk kommt in grösseren Stücken in eine Siebtrommel oder auf ein Schüttelsieb, welches in einem geschlossenen, mit Brodemabzugsrohr versehenen Gefässe angeordnet ist. Man lässt dann das Sieb sich bewegen, beziehungsweise die Trommel sich drehen und durch ein Brauserohr Dämpfe von Wasser oder feuchtem Alkohol auf den Kalk strömen, wobei sich Kalkpulver bildet, welches durch das Sieb fällt und so der Wirkung der Dämpfe entzogen wird.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Neuerungen zu dem Verfahren zur Darstellung des künstlichen Indigos. (D. P. 17656 vom 8. Juli 1881. Fünftes Zusatz-Patent zu No. 11857, 1880.) Diese Erfindung bezweckt die Darstellung von Zwischenprodukten, welche bei dem Uebergang von Orthonitrophenylpropiolsäure in künstlichem Indigo auftreten. Diese Zwischenprodukte lassen sich durch Anwendung der Aether der Orthonitrophenylpropiolsäure isoliren und zur Darstellung von Indigoblau und verwandten Farbstoffen verwenden.

1. Die Aether der Orthonitrophenylpropiolsäure lassen sich durch alkalische Reduktionsmittel, wie Ammoniumsulfhydrat, in Indogensäureäther verwandeln:

$$C_8H_4 . NO_2(CO_2 . C_2H_5) + 4H = C_8H_6NO(CO_2 . C_2H_5) + H_2O$$

Orthonitrophenylpropiolsäureäthyläther — Indogensäureäthyläther.

Nach der Einwirkung wird die Mischung angesäuert; und dem unlöslichen Rückstand entzieht man durch wiederholte Behandlung mit verdünnten Alkalien den Indogensäureäther, der sich aus den alkalischen Auszügen auf Zusatz von Säure abscheidet. — Der Indogensäureäthyläther krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 120—121°, löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Essigsäureanhydrid erzeugt eine bei 138° schmelzende Acetylverbindung. Beim Behandeln des Kalium- oder

Natriumsalzes mit Jodäthyl entsteht Aethylindogensäureäthyläther vom Schmelzpunkt 98°.

2. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, ohne dass Temperaturerhöhung eintritt, auf Orthonitrophenylpropiolsäureäther entsteht der damit isomere Isatogensäureäther. — Aus der dunkelrothen Lösung wird mit Wasser Isatogensäureäther gefällt, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird. Derselbe krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115°.

3. Durch saure Reduktionsmittel, z. B. Zink und Salzsäure, wird Isatogensäureäther in den unter 1. beschriebenen Indogensäureäther übergeführt.

4. Der Indogensäureäther liefert durch Verseifung Indogensäure; z. B. Indogensäureäther wird in das drei- bis fünffache Gewicht eines bei 160—180° schmelzenden Natronhydrats eingetragen, bis kein ferneres Aufschäumen von Alkoholdämpfen wahrnehmbar ist. Das entstandene Produkt wird unter Abkühlung in verdünnte Schwefelsäure eingetragen und die Indogensäure filtrirt. — Indogensäure schmilzt bei 122—123° unter starker Gasentwickelung. In reinem und trockenem Zustande ist dieselbe weiss und färbt sich nur langsam blau. In verdünnter alkalischer Lösung geht sie bei Berührung mit Luft oder bei Einwirkung saurer Oxydationsmittel vollständig in Indigoblau über.

5. Durch Kohlensäureabspaltung entsteht aus Indogensäure Indogen:

$$\underset{\text{Indogensäure}}{C_8H_6NO.CO_2H} = \underset{\text{Indogen.}}{C_8H_7NO} + CO_2$$

Die Kohlensäureabspaltung erfolgt beim Kochen von Indogensäurelösungen oder bei vorsichtigem Schmelzen. Das Indogen scheidet sich hierbei als Oel ab. — Dasselbe ist etwas in heissem Wasser mit gelblich-grüner Fluorescenz löslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Die Verbindung zeigt sowohl schwach saure, wie schwach basische Eigenschaften. Behandelt man eine concentrirte Lösung von Indogen in Kali mit pyroschwefelsaurem Kali, so erhält man eine Lösung des indoxylschwefelsauren Kalis.

6. Die vorstehend erwähnten Zwischenprodukte: Indogensäureäther, Indogensäure und Indogen liefern bei Einwirkung von verdünnten Säuren und Alkalien unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes oder anderer Oxydationsmittel Indigoblau. In Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entstehen die Sulfosäuren des letzteren. — Indogensäure oder Indogen gehen in Berührung mit Ammoniak und atmosphärischem Sauerstoff in der Kälte schnell und glatt in Indigo über, auch auf der Zeugfaser.

$$\underset{\text{Indogensäure}}{2(C_8H_6NOCO_2H)} + O_2 = \underset{\text{Indigoblau.}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 2H_2O + CO_2$$

Ebenso bildet sich Indigoblau durch Zusatz von sauren Oxydationsmitteln, wie Eisen- oder Kupferchlorid, zu den Auflösungen von Indogensäure oder Indogen.

7. Auf Zusatz von Isatin zur Indogenlösung scheidet sich das dem Indigoblau isomere Indirubin ab:

$$C_8H_7NO + C_8H_5NO_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2O$$

Indogen Isatin Indirubin.

Derselbe Farbstoff bildet sich auch unter Kohlensäureabspaltung beim Zusatz von Isatin zu einer erwärmten Lösung von Indogensäure in wässrigem, kohlensaurem Natron.

L. Salzer in Wien. Desinfection und Reinigung von Rüben- oder Melassealkohol. (Engl. P. 3076 vom 14. Juni 1881.) Jedem Hektoliter 90grädigem Alkohol werden 60 bis 70 g Aetzkali zugesetzt. Nach längerer Berührung und Durchschütteln wird das Verfahren mehrfach wiederholt; schliesslich wird der Alkohol durch Asbest filtrirt.

Désiré Franç Savalle in Paris. Neuerungen an Apparaten zur Rektificirung des Alkohols. (D. P. 16808 vom 6. März 1881.) Die einzelnen Abtheilungen der Savalle'schen Säule sind mit Erhöhungen oder schneckenartig angeordneten Stäben versehen. Dadurch wird der Alkohol gezwungen einen viel längeren Weg zurücklegen als sonst, und die Rektificirung wird besser ausgeführt.

Friedrich W. Leykauf in Mögelsdorf, Bayern. Neues Brauverfahren. (D. P. 16452 vom 14. Mai 1881.) Das Einmaischen erfolgt in Wasser von 50°. Nachdem man die Maische 5 Minuten durchgearbeitet hat, lässt man sie 10 Minuten stehen. Die überstehende Flüssigkeit wird in den Abläuterbottich gebracht und derselben pro Hektoliter ½ kg abgebrühten Hopfens und 15 bis 17 g kohlensaurer Kalk zugesetzt. Die in dem Kessel zurückbleibende dicke Maische wird auf 60°, dann auf 77° erwärmt und nach erfolgter Verzuckerung 1 Stunde lang gekocht unter Zusatz von 80 g kohlensauren Kalk pro 100 hl Maische. Darauf wird die zuerst abgenommene Flüssigkeit der Dickmaische wieder zugesetzt. Nach ¼ Stunde wird die Würze in die Pfanne gepumpt. Während die Würze 2 Stunden in der Pfanne kocht, wird der Hopfen 2 Stunden für sich gekocht und wird sodann auf 88° abgekühlt und der auf dieselbe Temperatur abgekühlten Maische zugesetzt. Auf der Kühle werden pro 100 hl 60 bis 80 g kohlensaurer Kalk zugesetzt. Der Anstellhefe wird pro 1 L 15 g Magnesia zugesetzt, um das Mitgähren und Faulen des Eiweiss zu verhindern.

E. A. Schott in Kreiensen. Darstellung von Krystallzucker und wohlschmeckendem Syrup aus Zuckerrüben und anderen zuckerhaltigen Pflanzensäften. (D. P. 17407 vom 17. Februar 1881.) Die Rübensäfte werden von Nichtzucker-

und besonders Farbstoffen gereinigt durch Auslaugung der Schnitzel sofort nach dem Zerschneiden und vor der Saftgewinnung vermittelst kalten Wassers. Die Gewinnung des Saftes geschieht durch andauerndes Kochen der so gereinigten Schnitzel in Wasser, bis letztere durchscheinend geworden und das Wasser fast eingekocht ist. Darauf werden Schnitzel und Saft auf ein Tuch, das auf einen Rahmen gespannt ist, geschüttet, und dieser auf ein passendes Gefäss mit kochendem Wasser gesetzt, so dass letzteres die Schnitzel noch bedeckt. Durch öfteres Wechseln des Gefässes mit heissem Wasser werden die Schitzel nach und nach vollständig entzuckert. Die so erhaltenen Zuckerlösungen werden von der in ihnen enthaltenen Gummigallerte durch Zusatz von Kalk befreit. Die Zuckerkalklösung wird durch Kohlensäure zersetzt und schliesslich mit schwefliger oder Schwefelsäure vollständig neutralisirt. Bei dem folgenden Einkochen scheiden sich dann Doppelsalze von schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurem Kali aus. Durch Abfiltriren erhält man reine Lösung, aus welcher der Zucker leicht krystallisirt. Anstatt Kalk kann auch Alkohol zur Abscheidung der Gummigallerte angewendet werden, oder dieselbe wird durch ein Osmoseverfahren getrennt. Die abgeschiedene Gummigallerte kann, nachdem sie durch Behandlung mit Säure neutral gemacht ist, in der Papierfabrikation oder Apprelur benutzt werden. Aus der Melasse der bisherigen Zuckerfabrikation kann auf dieselbe Weise, wie vorher für den Rohsaft beschrieben, krystallisationsfähiger Zucker gewonnen werden.

Franz Soxhlet in München. Neuerungen in der Raffination und Krystallisation von Stärkezucker. Der Stärkezucker des Handels wird geschmolzen und mit 70—80 Gewichtsprocenten Weingeist von 80° Tr. gemischt oder mit reinem Holzgeist. Der syrupösen Mischung wird pulverisirter Stärkezucker zugesetzt und das Ganze bei einer Temperatur von über 30° unter häufigem Umrühren der Erstarrung überlassen. Man kann auch den in der Stärkefabrikation erhaltenen Syrup auf diese Weise behandeln. Der erhaltene Krystallbrei wird gepresst und geschleudert, und der Alkohol durch Abdestilliren im Vacuum wiedergewonnen. Zur Darstellung von festem durchscheinenden Stärkezucker (Dextrosehydrat $C_6H_{12}O_6, H_2O$) wird Stärkezuckerlösung im Vacuum bis 46° B (bei 90° gewogen) concentrirt und bei einer Temperatur von über 35—50° in Formen zum Krystallisiren gebracht. Bei niedriger Temperatur entstehen die bekannten Krystallwarzen.

Adolf Messer in Berlin. Eine Politur für Holz. (D. P. 17089 vom 12. Juli 1881.) Eine alkoholische Lösung von Schellack (3 kg) wird mit einer Lösung von Collodiumwolle (100 kg) und Kampher (50 kg) in Aetheralkohol versetzt. Diese Politur wird mit einer

Lösung von Kampher in Rosmarinöl eingerieben. Zum Fertigpoliren wendet man eine Mischung von Benzol und Spiritus an.

A. L. G. Dehne in Halle. Filterpresse für flüchtige Stoffe. (D. P. 17443 vom 16. September 1881.) Um bei der Filtration flüchtiger Stoffe Verluste und die Verbreitung schädlicher Gase zu vermeiden, wird die Filterpresse in eine flache Schüssel gestellt, die ringsum mit einer Rinne versehen ist. Ueber die Presse wird eine Glocke gestülpt, deren Rand in die mit Flüssigkeit gefüllte Rinne taucht. Alle Zu- und Ableitungsröhren gehen durch die Schüssel.

Rostock & Co. in Leipzig. Neuerungen an Extractionsapparaten. (D. P. 17101 vom 7. August 1881.) Der Apparat besteht aus einem vertikalen, länglichen an beiden Enden zugespitzten Cylinder, der um eine horizontale Axe rotiren kann. Im Innern befindet sich eine Dampfschlange, die mit der durchbohrten Axe in Verbindung steht. Die Extractionsflüssigkeit kann zu der im Cylinder befindlichen Substanz unter Druck eingelassen werden. Ueber dem Ablasshahn befindet sich ein Sieb.

Nächste Sitzung: Montag, 27. März 1882 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 27. März 1882.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende bemerkt, er habe mit tiefem Bedauern der Gesellschaft Mittheilung von dem erfolgten Ableben eines ihrer hervorragenden Mitglieder, des Professors Dr. Vincenz Kletzinsky in Wien, zu machen. Er hoffe, dass eine befreundete Hand dem Verblichenen in den Berichten in Bälde einen Nachruf widmen werde. Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken des Verstorbenen zu ehren, von ihren Sitzen.

Der Vorsitzende begrüsst als in der Sitzung anwesendes auswärtiges Mitglied Hrn. Dr. W. v. Miller aus München.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Wilh. Fossek, Wien;
Willibald Gebhardt, Victor Krzysica, Ernst Bornemann, Dr. H. Mastbaum, } Berlin;
M. Ceresole, Zürich.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

G. Bémont, Paris, Rue du Cardinal Lemoine 21 (durch A. Etard und E. Demarçay);
Severin Wleugel, Strassburg i./E. (durch V. Meyer und E. Constam);
Peter Wyatt Squire, 413 Oxford Street, London W (durch Percy F. Frankland und F. R. Japp);
Ivan Levinstein, 21 Minshullstreet, Manchester (durch A. Liebmann und J. Rosicki).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

366. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 10. Lieferung. Hamburg und Leipzig 1882. (Verf.)
887. Weil, F. Dépôts de couches métalliques de divers couleurs par l'électricité. — Historique du procédé employé pour le cuivrage direct de la fonte. (Verf.) Sep.-Abdr.

126. Mittheilungen der K. K. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg bei Wien. Herausgegeben von L. Rössler. Heft 1. Wien 1882. (Vom Herausgeber.)
1278. Czyrniański, Emil. Słownictwo chemiczne. (Verf.)
1279. Koppe, Paul. Ueber die Bestandtheile des Buchenholztheerkreosots. Inaug.-Diss. Berlin 1882. (Verf.)
1280. Hjelt, Edv. Undersökningar ofver laktoner och laktonbildning. Akademisk Afhandling. Helsingfors 1882. (Verf.)
1281. Discussion on Mr. Troilius's paper on chemical methods of analyzing rail-steel.
1282. Witherbee, T. F. The use of high explosives in the blast furnace.
1283. Ashburner, Chas. A. The Flannery boiler setting for the prevention of smoke.
1284. Müller, W. H. Max. Ein Beitrag zur Kenntniss der Dioxybenzoësäuren, Dioxybenzaldehyde und deren Abkömmlinge. Inaug.-Diss. Berlin 1882. (Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: H. Landolt.

Mittheilungen.

151. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXI; vorgetragen vom Verfasser.)

[Dritte Mittheilung.]

Versuche mit den Homologen des Acetamids.

Um festzustellen, in wie weit die bei dem Studium des Acetamids beobachteten Reactionen, über welche bereits in früheren Mittheilungen[1]) berichtet worden ist, von allgemeiner Gültigkeit seien, habe ich, wenn auch nur cursorisch, die Amide einiger homologer Reihen in den Kreis meiner Forschung gezogen, deren Ergebnisse ich mir gestatte, im Anschlusse an das schon Vorgetragene, der Gesellschaft im Folgenden zu unterbreiten.

Versuche in der Methanreihe.

Es schien zunächst von Interesse, das Verhalten des Formamids gegen Brom und Alkali zu prüfen. Versetzt man eine Mischung von 1 Mol. Formamid und 1 Mol. Brom mit Alkalilösung bis zur Gelbfärbung, so entzieht Aether dieser Lösung eine Verbindung, welche

[1]) Hofmann, diese Berichte XIV, 2725 und XV, 407.

beim Verdampfen des ersteren krystallinisch zurückbleibt. Das Freiwerden von Brom aus diesen Krystallen, wenn dieselben mit Salzsäure übergossen werden, macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass hier ein gebromtes Formamid,

$$(CHO)NHBr,$$

vorliege. Es ist aber nicht gelungen, diese Substanz in hinreichender Menge darzustellen, um die Formel durch eine Analyse verificiren zu können. Sobald man in grösserem Maassstabe arbeitet, entwickelt sich beim Abdampfen des Aethers viel Brom und Bromwasserstoffsäure, und was zurückbleibt ist nichts anderes als Cyanursäure, welche sowohl durch die Spaltung in Cyansäure als auch durch die Umwandlung in das charakteristische Natronsalz identificirt wurde. Offenbar bildet sich aus dem Bromamid durch Abspaltung von Bromwasserstoff zunächst Cyansäure, welche sich alsbald zu Cyanursäure polymerisirt.

Versuche in der Propanreihe.

Die Ergebnisse dieser Versuche entsprechen vollkommen den in der Aethanreihe erhaltenen; es darf daher in den meisten Fällen auf das früher Gesagte verwiesen werden.

Propionmonobromamid entsteht, wenn eine Mischung von 1 Mol. Propionamid und 1 Mol. Brom in der Kälte mit Alkali bis zum Gelbwerden der Flüssigkeit versetzt wird. Die Verbindung ist aber weit löslicher als der entsprechende Acetkörper und muss daher der Flüssigkeit mit Aether entzogen werden. Auf diese Weise erhält man farblose, flache, wasserfreie Nadeln, welche bei 80° schmelzen und sich unverändert aufbewahren lassen. Auch in Alkohol sind die Krystalle löslich. Die Zusammensetzung

$$(C_3H_5O)NHBr$$

wurde durch die Brombestimmung in den vacuumtrockenen Krystallen festgestellt. Die Formel verlangt 52.63 pCt.. der Versuch hat 52.60 pCt. Brom ergeben.

Das Propionbromamid zeigt sämmtliche Reactionen, welche für die entsprechende Acetverbindung beschrieben worden sind. Am meisten Interesse bietet auch hier wieder das Verhalten desselben unter dem Einflusse der Alkalien, welche es in Bromwasserstoffsäure, Kohlensäure und Aethylamin spalten, von dem man ungefähr 80 pCt. der theoretischen Ausbeute erhält:

$$(C_3H_5O)NHBr + H_2O = HBr + CO_2 + (C_2H_5)NH_2.$$

Das Aethylamin wurde in der Form des Platinsalzes identificirt. Neben der Umbildung in Aethylamin verlaufen aber, in untergeordneter Weise, noch andere Reactionen, welche den Verlust an Aethylamin bedingen. (Vergl. S. 766.)

Einer eigenthümlichen Erscheinung bei der Darstellung des Monobromamids muss hier noch gedacht werden. Erwärmt man die mit Alkali versetzte Mischung von Propionamid und Brom auf 40—50°, so tritt der Geruch nach Cyanat auf, und die Flüssigkeit trübt sich unter Ausscheidung eines braungelben Oeles, welches aber kein einheitlicher Körper ist und sich daher einer näheren Untersuchung entzogen hat. Es sei nur bemerkt, dass dieses Oel mit Säuren Propionsäure und Ammoniak, mit Alkalien neben anderen Producten Aethylamin liefert. Ein

Propiondibromamid existirt ebenfalls, ist aber nicht analysirt worden. Man erhält es, ähnlich wie die entsprechende Acetverbindung, durch die Einwirkung des Wassers auf die

Bromverbindung des Propionnatriumbromamids. Letztere gewinnt man genau wie den Körper in der Acetreihe durch Wechselwirkung bei niedriger Temperatur zwischen 1 Mol. Propionamid, 2 Mol. Brom und 2 Mol. Natronhydrat; sie scheidet sich in Gestalt einer gelben, blättrigen Masse aus, welche abgesaugt und gepresst werden muss. Mit wenig Wasser in Berührung löst sie sich auf; aus der Lösung krystallisirt alsbald das Dibromid in röthlichen Nadeln, welche, in der Nähe von 100° schmelzend, vollkommen trocken ziemlich beständig sind. (Vergl. S. 414.)

Aethylpropionylharnstoff entsteht aus Propionamid unter denselben Bedingungen, unter denen aus dem Acetamid Methylacetylharnstoff erzeugt wird.

Die Bildung erfolgt, wenn man längere Zeit digerirt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, und die Ausbeute ist eine sehr befriedigende. Der Harnstoff krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 100° schmelzen, eine Temperatur, die auffallend niedrig erscheint, wenn wir uns des hohen Schmelzpunktes der Acetverbindung (180°) erinnern. Sie lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether etwas leichter als die entsprechende Acetverbindung.

Die Formel

$$C_6H_{12}N_2O_2 = CO\begin{cases} N(C_2H_5)H \\ N(C_3H_5O)H \end{cases}$$

stützt sich auf folgende Analysen, welche grössere Abweichungen als gewöhnlich zeigen; die Verbrennung des Körpers bietet Schwierigkeiten und musste unter Zuhülfenahme von Kaliumbichromat ausgeführt werden.

	Theorie		Versuch			
C_6	72	50.00	49.39	49.47	50.55	—
H_{12}	12	8.34	8.57	8.69	8.50	—
N_2	28	19.44	—	—	—	20.00
O_2	32	22.22	—	—	—	—
	144	100.00.				

Die Umbildungen des Aethylpropionylharnstoffs sind denen der entsprechenden Acetverbindung vollkommen analog, vollziehen sich aber im Allgemeinen schwieriger. So muss man z. B. mit Salpetersäure schon ziemlich lange kochen, um den Körper, unter Abscheidung von Propionsäure, in salpetersauren Aethylharnstoff zu verwandeln.

Versuche in der Quartanreihe.

Es empfiehlt sich aus Gründen, welche aus dem Folgenden alsbald erhellen, zunächst das Amid der Isobuttersäure zu betrachten:

Monobromamid der Isobuttersäure. Die Darstellung gleicht derjenigen der Acetyl- und der Propionylverbindung, nur hat der Versuch ergeben, dass man wohlthut, die Verhältnisse etwas anders zu wählen. 2 Mol. Amid und 1 Mol. Brom, — Verhältnisse, welche in anderen Reihen den Harnstoff liefern, — geben in der Quartanreihe die beste Ausbeute an Bromamid, indem 1 Mol. Amid an der Reaction unbetheiligt bleibt. Lässt man die beiden Körper zu gleichen Moleculen auf einander wirken, so bildet sich neben dem Bromamid eine braune Flüssigkeit von heftig reizendem Geruche, welche indessen kein einheitlicher Körper ist. Die Butyrylverbindung ist schwer löslich und scheidet sich daher, wenn man in der Kälte arbeitet, sofort in Krystallen aus, welche nur mit kaltem Wasser gewaschen zu werden brauchen, um rein zu sein. Grosse, sehr schön ausgebildete, farblose, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkte 92°, welche sich aus Wasser und Aether unzersetzt umkrystallisiren lassen.

Der Formel

$$C_4H_8BrNO = (C_4H_7O)NHBr$$

entsprechen folgende Werthe:

		Theorie	Versuch	
C_4	48	28.92	28.81	—
H_8	8	4.82	4.92	—
Br	80	48.19	—	48.08
N	14	8.43	—	—
O	16	9.64	—	—
	166	100.00.		

Die Umbildungen des Bromamids der Isobuttersäure unter dem Einflusse der verschiedenen Agentien entsprechen denen, welche in der Aethan- und Propanreihe verzeichnet worden sind.

Besondere Erwähnung verdient noch die Veränderung des Körpers bei der Destillation; unter reichlicher Bromentwicklung entstehen neben anderen Producten Isobutyramid und Diisobutyramid.

Die Umwandlung des Bromamids unter dem Einflusse der Alkalien ist auch in dieser Reihe wieder mit Vorliebe studirt worden.

Das Bromamid der Isobuttersäure zerfällt wie die Bromamide der vorhergehenden Reihen; es entsteht Bromwasserstoffsäure, Kohlensäure und Isopropylamin, welches durch die Untersuchung des Platinsalzes identificirt wurde.

Auch in der Quartanreihe geht die Reaction der Aminbildung durch den Cyansäureäther hindurch:

$$(C_4H_7O)NHBr = (C_3H_7)NCO + HBr,$$

$$(C_3H_7)NCO + H_2O = (C_3H_7)NH_2 + CO_2,$$

und die beiden Phasen des Processes lassen sich in diesem Falle ganz besonders leicht verfolgen. Wenn man das Natrium in der Form von Carbonat, statt von Hydrat, anwendet, — Carbonat und Bromamid werden trocken mit einander gemischt und dann langsam erwärmt, — so bleibt der Process in der That wesentlich in der ersten Phase stehen; es liessen sich auf diese Weise ganz erhebliche Mengen von Isopropylcyansäureäther gewinnen, welcher durch Vergleichung mit einer aus Isopropylbromid und Silbercyanat dargestellten Probe identificirt wurde. Dieser Aether, der noch wenig bekannt ist, siedet bei 67° und hat im Uebrigen die charakteristischen Eigenschaften der Glieder dieser Gruppe. Neben dem Cyansäurepropyläther bildet sich eine aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 192° schmilzt. Dieser Körper, welcher in Wasser und Aether unlöslich ist, wurde durch die Analyse als

Diisopropylharnstoff erkannt, dessen Bildung unter diesen Umständen leicht verständlich ist. Der Formel

$$CO\begin{matrix}N(C_3H_7)H\\N(C_3H_7)H\end{matrix}$$

gehören folgende Werthe an:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	58.33	57.72
Wasserstoff	11.11	11.13.

Isopropyl - Isobutyrylharnstoff entsteht bei Einwirkung von Alkali auf eine Mischung von 2 Mol. Isobutyramid und 1 Mol. Brom schon in der Kälte; er ist stets von kleinen Mengen des eben beschriebenen Diisopropylharnstoffs begleitet, von dem er durch Auflösen in Aether leicht zu befreien ist. Ausser in Aether löst sich der gemischte Harnstoff auch in Alkohol und, obwohl weniger leicht, in Wasser. Am besten wird er aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, aus dem er in schönen Tafeln anschiesst, welche bei 86° schmelzen.

Der Formel

$$C_8H_{16}N_2O_2 = CO\begin{matrix}N(C_3H_7)H\\N(C_4H_7O)H\end{matrix}$$

entsprechen folgende Werthe:

		Theorie	Versuch
C_8	96	55.82	56.12
H_{16}	16	9.30	9.68
N_2	28	16.28	—
O_2	32	18.60	—
	172	100.00.	

Wesentlich verschiedene Ergebnisse wurden erhalten, als man das Verhalten des Amids der normalen Buttersäure (Gährungsbuttersäure) gegen Brom untersuchte.

Weder durch genaues Einhalten der Bedingungen, unter denen sich das Bromderivat des Isobuttersäureamids so leicht erzeugt, noch auch durch mannichfache Abänderung dieser Bedingungen ist es gelungen, ein krystallisirtes Bromamid der normalen Buttersäure darzustellen. Es wurden nur ölartige Ausscheidungen beobachtet, aus denen sich das gesuchte Bromamid nicht isoliren liess. Die Gegenwart desselben in diesen Oelen durfte indessen aus dem Verhalten derselben gegen Säuren und Alkalien mit einiger Sicherheit erschlossen werden. Erstere entwickeln aus denselben Brom, während letztere die Bildung von normalem Propylamin veranlassen, welches durch sein Platinsalz erkannt wurde.

Mit grosser Leichtigkeit dagegen erzeugt sich aus dem Amide der normalen Buttersäure der

Propylbutyrylharnstoff unter denselben Verhältnissen, welche die Bildung des Harnstoffs in den vorhergehenden Reihen bedingen. Er erscheint in farblosen Blättchen, schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Aether, welche bei 99° schmelzen.

Der Formel

$$C_8H_{16}N_2O_2 = CO\begin{matrix}<\\<\end{matrix}\begin{matrix}N(C_3H_7)H\\N(C_4H_7O)H\end{matrix}$$

entsprechen folgende Werthe:

		Theorie	Versuch	
C_8	96	55.82	55.47	55.19
H_{16}	16	9.30	9.34	9.47
N_2	28	16.28	—	—
O_2	32	18.60	—	—
	172	100.00.		

Versuche in der Quintanreihe.

Sie sind ausschliesslich mit der gewöhnlichen Valeriansäure (Isopropylessigsäure) angestellt worden. Alle Bemühungen, aus dem dieser Säure entsprechenden Valeramid ein krystallisirtes Bromsubstitut zu gewinnen, sind ohne Erfolg geblieben. Wie aus dem normalen Butyramid wurden auch aus dem Valeramid nur ölige Producte erhalten,

in welchen sich aber die Gegenwart des Bromamids an seinen Reactionen (Freiwerden von Brom durch Uebergiessen mit Salzsäure, und Entwicklung von Isobutylamin durch Behandlung mit Alkalien) erkennen lässt. Dagegen erfolgt die Harnstoffbildung aus dem Valeramid mit erwünschter Präcision schon in der Kälte. Der

Isobutylvalerylharnstoff ist einer der schönsten Körper dieser Gruppe. Er erscheint in farblosen, atlasglänzenden, flachen Nadeln vom Schmelzpunkte 102°, welche, in Wasser schwerlöslich, leicht von Alkohol und von Aether aufgenommen werden. Aus siedendem Alkohol krystallisiren sie besonders schön. Die Analyse führte zu der Formel:

$$C_{10}H_{20}N_2O_2 = CO\begin{matrix}<N(C_4H_9)H\\ <N(C_5H_9O)H\end{matrix}.$$

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	60	59.64
H_{20}	20	10	10.27
N_2	28	14	—
O_2	32	16	—
	200	100.	

Versuche in der Sextanreihe.

Dieselben beziehen sich auf die Amide der normalen Capronsäure (Gährungscapronsäure) und der Isocapronsäure (Isobutylessigsäure).

Bei der Behandlung der genannten Amide mit Brom und Alkali wiederholen sich die Erscheinungen, welche bei der Einwirkung dieser Agentien auf das normale Butyramid und das Valeramid beobachtet wurden. Es genügt daher, die Eigenschaften der Harnstoffe anzugeben, welche sich mit grosser Leichtigkeit erzeugen.

Amylcaproylharnstoff (*normaler*). Schöne, farblose Blättchen vom Schmelzpunkte 97°, die sich bereits fettartig anfühlen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Der Formel

$$C_{12}H_{24}N_2O_2 = CO\begin{matrix}<N(C_5H_{11})H\\ <N(C_6H_{11}O)H\end{matrix}$$

entsprechen

	Theorie		Versuch
C_{12}	144	63.16	62.98
H_{24}	24	10.52	10.66
N_2	28	12.28	—
O_2	32	14.04	—
	228	100.00.	

Amylisocaproylharnstoff. Die der vorher beschriebenen isomere Verbindung unterscheidet sich von derselben nur im Schmelzpunkte, welcher einige Grade niedriger, nämlich bei 94°, liegt. Der Analyse

unterworfen, lieferte dieser Harnstoff 63.17 pCt. Kohlenstoff und 10.63 pCt. Wasserstoff.

Die Analyse dieser Verbindung war mit Schwierigkeiten verbunden. Bei der Verbrennung mittelst Kupferoxyds und Bleichromats wurde stets ein Verlust von mehreren Procenten Kohlenstoff erlitten. Schliesslich musste die Verbrennung durch einen Sauerstoffstrom vollendet werden. Aehnliche Erfahrungen sind bei der Analyse der höheren Glieder dieser Harnstoffgruppe im Allgemeinen gemacht worden.

Versuche in der Septanreihe.

Die einzige hierher gehörige Säure, welche mir zu Verfügung stand, war die durch Oxydation aus dem Oenanthol gewonnene Oenanthylsäure. Ich verdanke sie der Güte des Hrn. Dr. Bannow. Diese Säure, welche gewöhnlich als die normale angesehen wird, siedete constant bei 220°.

Auch aus dem Oenanthylamid hat man vergeblich versucht, ein krystallisirtes Bromamid zu gewinnen, obwohl die Gegenwart eines Bromsubstituts in dem Producte der Einwirkung von Brom und Alkali auf das Säureamid nicht bezweifelt werden konnte. Andererseits ist die Ausbeute an dem entsprechenden gemischten Harnstoffe eine nahezu quantitative gewesen. Der

Sextylönanthylharnstoff bildet perlmutterglänzende Blätter vom Schmelzpunkte 97°, an denen die fettartige Beschaffenheit noch auffallender zur Geltung kommt als bei den Gliedern der vorhergehenden Reihe; wie letztere ist er in Wasser unlöslich, in Alkohol etwas schwieriger löslich wie jene. Die Formel

$$C_{14}H_{28}N_2O_2 = CO\begin{matrix}N(C_6H_{13})H\\N(C_7H_{13}O)H\end{matrix}$$

verlangt folgende Werthe:

		Theorie	Versuch
C_{14}	168	65.62	65.55
H_{28}	28	10.94	11.10
N_2	28	10.94	—
O_2	32	12.50	—
	256	100.00.	

Versuche in der Octanreihe.

Das untersuchte Amid gehörte der durch Oxydation der höher siedenden Fuselöle gewonnenen Caprylsäure an, welche mit einiger Wahrscheinlichkeit als die normale betrachtet wird. Ich will sie im Folgenden mit dem Namen Octoxylsäure bezeichnen, indem ich lieber den harten Wortklang in den Kauf nehmen als mich noch länger den unliebsamen Irrungen aussetzen will, welche aus den fast gleich-

lautenden Namen der Säuren der sechsten, achten und zehnten Reihe fortwährend entspringen.

Das Octoxylamid, sowie die Amide sämmtlicher höher gegliederten Reihen, auf welche sich die Untersuchung noch erstreckt hat, zeigt unter dem Einflusse des Broms, in Gegenwart der Alkalien, das Verhalten der zuletzt betrachteten Amide: keine krystallisirten Bromamide mehr, obwohl sich die vorübergehende Erzeugung dieser Verbindungen in der Mehrzahl von Fällen aus der Aminbildung erschliessen lässt, auf die ich anderen Ortes zurückkommen werde. Es sind also nur noch die Harnstoffe, welche mit immer grösserer Leichtigkeit entstehen, kurz zu erwähnen.

Der aus dem Octoxylamid entstehende Harnstoff, der

Septyloctoxylharnstoff, bildet kleine fettglänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 86°. Seine Zusammensetzung ist

$$C_{16}H_{32}N_2O_2 = CO\begin{matrix}N(C_7H_{15})H\\N(C_8H_{15}O)H\end{matrix}.$$

		Theorie	Versuch
C_{16}	192	67.60	68.27
H_{32}	32	11.27	11.51
N_2	28	9.86	—
O_2	32	11.27	—
	284	100.00.	

Versuche in der Nonanreihe.

Das angewendete Amid entstammt der nach dem Verfahren von Krafft und Becker aus dem Ricinusöl dargestellten Säure, welche von ihren Entdeckern Nonylsäure genannt worden ist, für welche ich aber im Interesse der Nomenclatur die Bezeichnung Nonoxylsäure vorschlagen möchte.

Der aus dem Nonoxylamid gewonnene Harnstoff, der

Octylnonoxylharnstoff, zeigt die allgemeinen Charaktere dieser Klasse von Verbindungen. Schmelzpunkt 97°. Formel:

$$C_{18}N_{36}N_2O_2 = CO\begin{matrix}N(C_8H_{17})H\\N(C_9H_{17}O)H\end{matrix}.$$

		Theorie	Versuch
C_{18}	216	69.23	69.01
H_{36}	36	11.54	11.64
N_2	28	8.98	—
O_2	32	10.25	—
	312	100.00.	

Versuche in der Decanreihe.

Die zur Verfügung stehende Säure war die durch Oxydation aus den höher siedenden Antheilen des Fuselöles erhaltene, welche bei mittlerer Temperatur bereits starr ist. Ich will sie statt Caprinsäure Decoxylsäure nennen. Der aus dem Decoxylamid entstehende Harnstoff, der

Nonyldecoxylharnstoff, bildet weisse, fettglänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 101°. Der Formel:

$$C_{20}H_{40}N_2O_2 = CO\begin{matrix}<\\<\end{matrix}\begin{matrix}N(C_9H_{19})H\\N(C_{10}H_{19}O)H\end{matrix}.$$

gehören folgende Werthe an:

		Theorie	Versuch
C_{20}	240	70.58	69.73
H_{40}	40	11.77	11.79
N_2	28	8.24	—
O_2	32	9.41	—
	340	100.00.	

Die im Vorstehenden zusammengefassten Ergebnisse dürften mehr als ausreichen, um von dem Verhalten der dem Acetamid homologen Amide unter dem Einflusse von Brom und Alkali ein Bild zu geben. Um indessen die neue Reaction auch an einer möglichst hochgegliederten Verbindung zu erproben, habe ich schliesslich noch das Amid der leicht zugänglichen Stearinsäure der Untersuchung unterworfen.

Versuche in der Octodecanreihe.

Die Erscheinungen gestalten sich wie in den vorher betrachteten Reihen. Zu bemerken ist noch, dass das Stearamid sich nicht mehr, wie die Amide von niedrigerem Moleculargewichte, in der verhältnissmässig kleinen Menge Broms auflöst. Man muss deshalb das Amid in möglichst fein gepulvertem Zustande mit Brom übergiessen und die Mischung nach dem Zusatze von Alkali eine viertel Stunde lang auf dem Wasserbade digeriren. Das Reactionsproduct wird alsdann mit Wasser gewaschen und mit siedendem Alkohol behandelt, welcher unangegriffen gebliebenes Stearamid auflöst, während er den sehr schwer löslichen

Septdecylstearylharnstoff zurücklässt. Er wird schliesslich in einer grossen Menge siedenden Alkohols gelöst, aus dem er sich beim Erkalten in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 112° ausscheidet. Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle führte zu der Formel:

$$C_{36}H_{72}N_2O_2 = CO\begin{matrix}<\\<\end{matrix}\begin{matrix}N(C_{17}H_{35})H\\N(C_{18}H_{35}O)H,\end{matrix}$$

welcher folgende Werthe angehören:

	Theorie		Versuch	
C_{36}	432	76.59	76.67	—
H_{72}	72	12.76	13.06	—
N_2	28	4.96	—	5.32
O_2	32	5.69	—	—
	564	100.00.		

Auf das Verhalten dieses Harnstoffes unter dem Einflusse von Säuren komme ich anderen Ortes (vergl. S. 774) zurück.

152. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXII: vorgetr. vom Verf. in der Sitzung vom 27. Februar.)

[Vierte Mittheilung.]

Ueber Darstellung der primären Alkylmonamine der aliphatischen Reihe.

Seit Wurtz[1]) vor mehr als dreissig Jahren in seiner klassischen Arbeit die ersten Glieder dieser interessanten Körpergruppe kennen lehrte, ist die Darstellung derselben vielfach auf anderem als dem ursprünglich betretenen Wege versucht worden. Es würde allerdings nicht leicht sein, eine einfachere und elegantere Umbildung zu ersinnen als diejenige, welche dieser Arbeit als Ausgangspunkt gedient hat. Die reinen Isocyansäure- und Isocyanursäureäther verwandeln sich unter dem Einflusse der Alkalien glatt in die entsprechenden Amine, welche man auf diese Weise alsbald im Zustande der Reinheit erhält. Allein, wer sich mit der Darstellung der Cyansäureäther beschäftigt hat, wird gefunden haben, dass diese keineswegs eine ganz leichte Aufgabe ist, dass sie in der That nur bei Anwendung möglichst reiner Materialien in befriedigender Weise gelingt. Sucht man irgendwo abzukürzen und zu vereinfachen, so wird einerseits die Ausbeute erheblich verringert. andererseits werden Verunreinigungen in das Product eingeführt. Neben Ammoniak sind den gesuchten Aminen höher gegliederte Basen beigemengt, eine Thatsache, auf welche zunächst de Silva[2]) bei Verwerthung der Wurtz'schen Reaction in der Amylreihe aufmerksam gemacht hat, und welche zumal auch

[1]) Wurtz, Compt. rend. XXVIII, 223.
[2]) de Silva, Compt. rend. LXIV, 299.

von Hrn Dr. Bannow [1]), der Operationen dieser Art in grösserem Maassstabe vielleicht als irgend ein anderer Chemiker auszuführen Gelegenheit hatte, constatirt worden ist.

Bald nach der Wurtz'schen Entdeckung war ich [2]) so glücklich, eine Reaction aufzufinden, welche nicht nur gestattete, die primären Amine zu erzeugen, sondern auch alsbald drei neue Gruppen von Verbindungen, die secundären und tertiären Amine und die Ammoniumbasen, kennen lehrte. Das Studium des Verhaltens des Ammoniaks unter dem Einflusse der Alkoholbromide und -jodide hat wesentlich dazu beigetragen, die Auffassung des Amoniaks als Prototypen einer fast endlosen Reihe mannichfaltigster Verbindungen anzubahnen, und in dieser Beziehung hat es der Wissenschaft einige Dienste geleistet. Allein für die Darstellung der einzelnen Amine, zumal aber der primären Amine, besitzt die angeführte Reaction nur beschränkte Vortheile. Der Umstand, dass in der Regel keineswegs ausschliesslich nur die primären, sondern gleichzeitig die secundären und tertiären, oft die quartären Verbindungen entstehen, und dass sich oft, z. B. in der Methylreihe, gerade diese quartären Verbindungen mit Vorliebe bilden, — von dem unter allen Umständen auftretenden Ammoniaksalze nicht zu sprechen, — beeinträchtigt die Verwerthung dieser Reaction für die Darstellung reiner primärer Amine.

Später ist die Einwirkung des Ammoniaks auf andere Aether, Chlorwasserstoffäther, Salpetersäureäther, Schwefeligsäureäther u. s. w., zur Erzeugung der Aminbasen vorgeschlagen worden, allein diese Methoden bieten keinerlei Vortheile vor der auf Einwirkung der Brom- und Jodverbindungen beruhenden; stets bilden sich mehrere Amine, und es sind zeitraubende und doch nicht immer zum Ziele führende Trennungsprocesse geboten.

Die Darstellung der Amine aus den Cyansäureäthern sowohl als aus dem Ammoniak durch Wechselwirkung mit den verschiedenen Aethern bedingt überdiess, dass der betreffende Alkohol zur Verfügung stehe, was nicht in allen Reihen der Fall ist.

Unter diesen Umständen wurde die Beobachtung von Mendius [3]), dass die Nitrile durch Wasserstoff in *condicione nascendi* in die entsprechenden primären Amine verwandelt werden, von den Chemikern mit grossem Interesse begrüsst. Hier war die Möglichkeit gegeben, die in den meisten Fällen zugänglicheren Säuren als Ausgangspunkte zu nehmen; überdiess war die Bildung secundärer und tertiärer Amine ausgeschlossen; das gesuchte primäre Amin konnte in der That nur mit Ammoniak, welches sich aus den Nitrilen zurückzubilden vermag, verun-

---

[1]) Bannow, Privatmittheilung.
[2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIII, 91.
[3]) Mendius, Ann. Chem. Pharm. CXXI, 129.

reinigt sein. Es schien also endlich ein einfacher Weg für die Gewinnung der primären Monamine angezeigt. Aber auch das Reductionsverfahren ist kein den Anforderungen an eine gute Darstellungsmethode entsprechender Process. Ganz abgesehen von der Umständlichkeit der Gewinnung der Nitrile geht die Reduction dieser Körper nur langsam und schwierig und unter sehr erheblichen Verlusten von Statten. Ein grosser Theil des Nitrils wird durch Wasserfixirung in das Ammoniaksalz der Säure zurückverwandelt, welches für die Aminbildung verloren geht.

Noch verdienen die Isonitrile als Quelle primärer Amine genannt zu werden. Ich[1]) habe gezeigt, dass diese Verbindungen, gegen Alkalien beständig, bei der Behandlung mit Säuren alsbald in Ameisensäure und die entsprechenden primären Monamine übergehen, und da man nach dem von Gautier[2]) verbesserten Meyer'schen Verfahren[3]) die Isonitrile durch Einwirkung der Alkyljodide auf Cyansilber erhalten kann, diese Körper sich auch bei der Darstellung der Nitrile aus Alkylsulfaten und Cyankalium als Nebenproducte bilden, so liegt hier ein Verfahren vor, von den Alkyljodiden aus zu reinen primären Monaminen zu gelangen. Aber auch dieses Verfahren ist kostspielig und wenig ergiebig und ist nur in vereinzelten Fällen verwerthet worden[4]).

Und was von den allgemeinen Darstellungsmethoden der primären Monamine gilt, das bewahrheitet sich auch für die speciellen Processe, welche für die Gewinnung einzelner derselben vorgeschlagen worden sind. Die Reduction des Chlorpicrins liefert nur eine mässige Ausbeute an Methylamin, und die Abscheidung desselben im reinen Zustande aus dem Gemenge von Basen, die durch Destillation der Melassenrückstände erhalten werden, ist gleichfalls mit Schwierigkeiten verbunden, welche kaum gestatten, diese im übrigen reichliche Methylaminquelle zu verwerthen.

---

[1]) Hofmann, Monatsber. der Berl. Acad. 1867, 650.

[2]) Gautier, Compt. rend. LXV, 468, 862.

[3]) E. Meyer, J. pr. Chem. LXVIII, 279.

[4]) Linnemann (Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 532) hat die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass eine die beiden Cyanide des Aethyls enthaltende Flüssigkeit bei der Behandlung mit Säure, statt des erwarteten reinen Aethylamins, ein Gemenge von Mono-, Di- und Triäthylamin lieferte. Waren das secundäre und tertiäre Amin in diesem Falle aus dem Isonitril entstanden? Ebenso theilt Siersch (Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 263) mit, dass bei der Darstellung von Isobutyronitril durch Destillation von Jodisopropyl mit Cyankalium ein isonitrilhaltiges Product erhalten worden sei, welches nach der Behandlung mit Säuren neben Isopropylamin auch Diisopropylamin enthalten habe. Diese Beobachtungen bedürfen noch einer näheren Aufklärung.

Die vorstehenden Bemerkungen deuten zur Genüge an, wie wünschenswerth eine bequeme Darstellungsmethode der primären Monamine der aliphatischen Reihe immer noch erscheint. Auch habe ich, nachdem ich mit dem Uebergange der Amide, unter dem Einflusse des Broms, in Harnstoffe bekannt geworden war, nicht aufgehört, eine solche Darstellungsmethode anzustreben. Es standen auch hier die leicht zugänglichen Säuren als verführerisches Ausgangsmaterial zur Verfügung, und wenn die Säuren schon an sich im Allgemeinen ziemlich leicht im reinen Zutande zu erhalten sind, so war in der Umwandlung derselben in krystallisirbare Monamide von constantem Schmelzpunkte ein additionelles Moment der Reinigung gegeben.

Im Folgenden sei es mir gestattet, eine Reihe von Versuchen über die Darstellung der primären Monamine aus den Säureamiden mitzutheilen. Es schien angezeigt, die Ergebnisse derselben etwas umständlicher darzulegen, weil die Erzielung grosser Ausbeuten wesentlich davon abhängt, dass die durch mehrfache Versuche festgestellten Bedingungen möglichst scharf eingehalten werden.

Methylamin.

Der Darstellung des Monobromamids aus Acetamid und seiner Ueberführung in Methylamin ist bereits früher gedacht worden (vergl. S. 408). Will man sich dieser Reaction bedienen, um grössere Mengen Methylamin darzustellen, so kann man von der Isolirung des Monobromamids, ohne die Ausbeute an Base zu beeinträchtigen, Abstand nehmen. Es genügt, die Mischung von Acetamid und Brom (1 Mol. Amid in 1 Mol. Brom) in der Kälte mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat, — eine 10procentige eignet sich vortrefflich, — bis zur Gelbfärbung zu versetzen. Die Lösung enthält nunmehr neben Bromkalium das Monobromamid; zur Umwandlung desselben in Amin dient eine abgemessene Menge Kalilauge von etwa 30 pCt. (3 Mol. Kalihydrat auf 1 Mol. Amid). Nachdem diese Lauge in einer tubulirten Retorte auf $60-70^{0}$ erwärmt worden ist, lässt man die Lösung des Bromamids in langsamem Strahle durch eine Trichterröhre einfliessen, indem man Sorge trägt, dass die durch die Reaction bedingte Erwärmung die angegebenen Grenzen nicht wesentlich übersteige. Die Mischung wird bei dieser Temperatur digerirt, bis sie vollkommen entfärbt ist, eine Erscheinung, die in der Regel nach 10—15 Minuten eintritt. Die Flüssigkeit enthält nun kein Bromamid mehr, dessen Abwesenheit überdies daran erkannt wird, dass ein Tropfen, mit Salzsäure versetzt, sich nicht mehr durch Bromausscheidung gelb färbt. Die Umwandlung wird überdies durch die gleichzeitige Entwickelung von Kohlensäure bezeugt. Es bleibt nunmehr nur noch übrig, das in der Flüssigkeit bereits vorhandene Methylamin auszutreiben. Dies geschieht zweckmässig durch Erhitzen der Retorte über freiem Feuer und Auffangen des alkalischen

Destillates in reiner Salzsäure. Durch Verdampfen der Flüssigkeit bis zur Trockene wird das salzsaure Methylamin als krystallinische Masse erhalten.

In einer ganzen Reihe von Versuchen, in denen die Menge des angewendeten Acetamids sich von 10 bis zu 500 g steigerte, wurde im Durchschnitte eine Quantität Salz erhalten, welche dem Gewichte des verbrauchten Acetamids ungefähr gleichkam. Dies entspricht aber 87 pCt. der theoretischen Ausbeute. Das salzsaure Methylamin, welches auf diese Weise gewonnen wird, ist nicht absolut rein; es enthält etwas Salmiak, welchen man alsbald erkennt, wenn das Salz aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird; der Salmiak bleibt als solcher ungelöst zurück. Die Menge desselben kann sich bis zu 5 pCt. der erhaltenen Chlorhydrate steigern. Dagegen ist das Methylamin absolut frei von secundärem und tertiärem Amine. Es sind mannichfache Versuche gemacht worden, die Ammoniakbildung zu verhindern, ohne dass jedoch ein befriedigendes Ergebniss erzielt worden wäre. Neben der Ueberführung des Acetamids in Methylamin vollzieht sich gleichzeitig eine Reihe von Nebenreactionen, welche zu vermeiden bisher nicht gelungen ist. Worin diese bestehen, lässt sich leicht überblicken. Bei der Beschreibung des Monobromamids (vergl. S. 412) ist bereits erwähnt worden, dass dasselbe schon beim Kochen seiner wässerigen Lösung unter Entwickelung von Brom methylirten Acetylharnstoff liefere. Auch in alkalischer Lösung erleidet ein Theil des Monobromamids diese Umbildung, und es werden mithin im weiteren Verlaufe der Reaction die letzten Spaltungsproducte dieses Harnstoffs, einerseits Methylamin und Kohlensäure, andererseits Ammoniak und Essigsäure, auftreten müssen. Die beiden letzteren sind bereits eine Quelle des Verlustes. Aber auch das als complementarer Begleiter des Harnstoffs auftretende Brom beeinträchtigt seinerseits die Ausbeute an Methylamin. Ein kleiner Theil der Base wird durch dieses Brom in Bromderivate des Methans und in Stickstoff verwandelt, welchen letzteren man in der That während der ersten Phase der Digestion in der Flüssigkeit aufperlen sieht. Von den Bromderivaten des Methans giebt sich zunächst das Bromoform durch seinen Geruch und mitunter durch Ausscheidung von Tröpfchen zu erkennen; aber dasselbe wirkt auch alsbald auf das in der Flüssigkeit vorhandene Methylamin, welches in Gegenwart des Alkalis in Isonitril verwandelt wird. Der Geruch desselben während der ersten Stadien der Destillation ist unverkennbar. Das Isonitril wird allerdings bei der Berührung mit Säure wieder zersetzt, allein nur die Hälfte des zu seiner Bildung verwendeten Methylamins wird auf diese Weise wieder gewonnen, die andere Hälfte geht in der Form von Ameisensäure verloren. Auch das letzte Bromsubstitut des Methans, der vor nicht langer Zeit von Groves entdeckte Tetrabromkohlenstoff, wird gelegentlich gebildet. Nicht selten bedecken

die schönen Nadeln dieses Körpers als glänzendes Netzwerk den Hals der Retorte, bis sie von den Wasserdämpfen in die Vorlage gespült werden. Sie lassen sich unschwer durch den camphorartigen Geruch und durch die Bestimmung des Schmelzpunktes (92°) erkennen. Noch verdient aber unter den Producten dieser proteusartig gestalteten Reaction eine Substanz genannt zu werden, welche sich durch einen furchtbar stechenden, aber von dem des Methylcyanats vollkommen verschiedenen, Geruch auszeichnet. Sie bildet sich zumal in erheblicher Menge, wenn die Einwirkung des Alkalis etwas stürmisch verlaufen ist, wobei sie sich mitunter in braunen Oeltröpfchen ausscheidet, welche ziemlich lange mit Wasser in Berührung bleiben können, ohne sich zu zersetzen. Dieser Körper, auf den ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen werde, ist ein methylirter Bromstickstoff von der Formel:

$$(CH_3)NBr_2.$$ [1])

Mit Salzsäure in Berührung gebracht, verwandelt sich diese Substanz allmählich wieder in Methylamin, so dass ihre vorübergehende Bildung die Ausbeute an Base nicht beeinträchtigt. Die wirklichen, einen Verlust von 10 bis 15 pCt. bedingenden, Nebenproducte der Reaction sind demnach Stickstoff, Ammoniak, Essigsäure, Ameisensäure, Bromoform und Bromkohlenstoff.

Noch mögen hier einige Versuche erwähnt werden, welche allerdings ausgeführt wurden, als ein klarer Einblick in den Mechanismus der Aminbildung noch nicht erlangt worden war.

In der Erwartung, dass sich Dimethylamin bilden könne, wurde eine Mischung von Methylacetamid und Brom mit Alkali behandelt. Es wurde aber nur Monomethylamin erhalten. Die Analyse des Platinsalzes, welches im Uebrigen mit dem des Dimethylamins schon in der äusseren Erscheinung nicht verwechselt werden kann, ergab 41.37 pCt. Platin; die Theorie verlangt 41.56 pCt. Offenbar erfolgt auch in diesem Falle in erster Linie die Bildung von Methylcyanat, indem sich wahrscheinlich Brommethyl oder vielleicht selbst Methylalkohol statt der bei dem Acetamid auftretenden Bromwasserstoffsäure abspaltet.

In ähnlicher Weise und aus demselben Grunde wurde auch kein Dimethylamin sondern nur Methylamin gewonnen, als man eine Mischung von Acetamid und Brom, statt mit Natriumhydrat, mit Natriummethylat behandelte.

Aethylamin.

Für die Darstellung dieses Amins aus dem Propionamid gilt Alles, was für die Gewinnung des Methylamins aus Acetamid gesagt worden ist. Das gewonnene Aethylamin wurde durch die Analyse des Platinsalzes identificirt. Die Theorie verlangt 39.24 pCt. Platin, gefunden wurden 39.41 pCt. Es verdient indessen darauf aufmerksam ge-

[1]) Derselbe Körper entsteht quantitativ durch Einwirkung von Brom und Alkali auf salzsaures Methylamin.

macht zu werden, dass, wenn man die Mischung von Propionamid und Brom mit einer 10procentigen Alkalilösung behandelt, wie dies für die entsprechende Operation behufs Umwandlung des Acetamids in Methylamin angegeben worden ist, des Oefteren Ausscheidung eines ölartigen Zwischenproductes erfolgt (vergl. S. 754), welches den weiteren Verlauf der Reaction stören kann. Diese Ausscheidung lässt sich jedoch vermeiden, indem man statt der 10procentigen eine 5procentige Kalilauge in Anwendung bringt. Indessen ist eine Mischung, bei welcher Oelausscheidung stattgefunden hat, für die Darstellung des Aethylamins nicht unbrauchbar geworden, obwohl die Ausbeute etwas verringert wird. Diese beträgt bei gutgeleiteter Operation, wie bei dem Methylamin, zwischen 80 und 90 pCt. Auch das gewonnene Aethylaminsalz kann kleine Mengen von Salmiak enthalten. An Anläufen, das Aethylamin alsbald chemisch rein zu halten, hat es nicht gefehlt; aber auch hier hat dies nicht gelingen wollen. Bemerken will ich noch, dass man, von der Vorstellung ausgehend, durch Mässigung der Reaction könne die Ammoniakbildung verhindert werden, in einem Versuche die Lösung des Bromamids tropfenweise in das Alkali fliessen liess, so dass die Mischung einen ganzen Tag in Anspruch nahm; ganz wider Erwarten wurde in diesem Versuche das Ammoniak in überwiegender Menge gebildet.

Im Allgemeinen geht die Aethylaminbildung noch leichter von Statten als die des Methylamins. Es verdient bemerkt zu werden, dass auch hier keine Spur von secundärem oder tertiärem Amine auftritt. Es ist dies überhaupt ein Vortheil der neuen Reaction, welcher nicht hoch genug zu veranschlagen ist.

Propylamine.

Isopropylamin. Lässt man die Lösung von 1 Mol. Isobuttersäureamid in 1 Mol. Brom in einen Ueberschuss von auf 60° erwärmter, 10procentiger Alkalilösung einfliessen, indem man für alsbaldige Mischung Sorge trägt, so wird die Flüssigkeit schnell entfärbt und braucht nunmehr nur noch destillirt zu werden, um erhebliche Mengen von Isopropylamin zu liefern. Die Ausbeute an Amin ist indessen etwas geringer als in den vorhergehenden Reihen; sie beträgt zwischen 60 und 70° Procent der theoretischen. Auch in diesem Falle hat sich die Bildung von Ammoniak nicht ganz vermeiden lassen, dessen Abscheidung in der Form von Salmiak jedoch durch die ausserordentliche Löslichkeit des salzsauren Propylamins in kaltem absolutem Alkohol sehr wesentlich erleichtert wird. Die Zusammensetzung des gebildeten Amins ergab sich aus der Analyse des Platinsalzes. Der Versuch lieferte 37.27 pCt., die Theorie verlangt 37.16 pCt. Platin. Dass hier in der That das Isopropylamin,

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\right)NH_2,$$

vorlag, wurde noch besonders durch die Siedepunktsbestimmung festgestellt. Die wasserfreie Base siedete bis zum letzten Tropfen zwischen 31° und 32°. Der Siedepunkt wird von Gautier[1]) zwischen 31 und 32.5°, von Siersch[2]) zu 31.5° angegeben. Es verdient bemerkt zu werden, dass Amine von so niedrigem Siedepunkte, wie der des Isopropylamins, sich leichter durch gepulverten Aetzbaryt als durch metallisches Natrium vollständig entwässern lassen.

Propylamin (*normales*) wird aus dem Amide der normalen Buttersäure gerade so dargestellt, wie das Isopropylamin aus dem Isobutyramid. Die Reaction geht indessen noch leichter von Statten, die Ausbeute ist erheblicher (zwischen 80 und 90 pCt. der theoretischen) und die Bildung von Ammoniak tritt mehr und mehr zurück. Bei der Analyse des Platinsalzes, welches etwas weniger löslich ist als das Salz des Isopropylamins, wurden 37.12 pCt. Platin erhalten; die Theorie verlangt 37.16 pCt. Dass man es mit dem normalen Propylamin,

$$(CH_3 \cdots CH_2 \cdots CH_2)NH_2,$$

zu thun hatte, erhellt aus der Bestimmung des Siedepunkts, welcher bei Anwendung von 20 g Base zwischen 47—48° gefunden wurde. Mendius[3]) giebt den Siedepunkt des aus Cyanäthyl dargestellten Propylamins, — er arbeitete mit 9 g, — zu 49.7° an.

Isobutylamin.

Von den verschiedenen Valeriansäuren ist nur die gewöhnliche, durch Oxydation von Gährungsamylalkohol erhaltene, also die Isopropylessigsäure, in Untersuchung genommen worden. Das von dieser Säure abstammende Valeramid verhält sich gegen Brom und Alkali wie das Amid der normalen Buttersäure. Die Ausbeute an Isobutylamin beträgt 90 pCt. der theoretischen. Bemerkenswerth ist, dass hier neben der Aminbase kein Ammoniak mehr auftritt; statt seiner zeigen sich auf dem alkalischen Rückstande nach Vollendung der Destillation Oeltropfen, welche beim Erkalten zu Krystallen des isobutylirten Valerylharnstoffs (vergl. S. 758) erstarren. Dieser, sowie die Harnstoffe der höheren Reihen im Allgemeinen, unterscheidet sich von seinen niederen Homologen durch eine ungleich höhere Widerstandsfähigkeit gegen die Alkalien, und diesem Umstande ist es offenbar zuzuschreiben, dass die Amine in dieser Reihe sowohl als in sämmtlichen höheren nicht mehr mit Ammoniak verunreinigt sind. Das aus dem Valeramid gewonnene Isobutylamin wurde durch eine

---

[1]) Gautier, Compt. rend. LXVII, 723.
[2]) Siersch, Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 263.
[3]) Mendius, Ann. Chem. Pharm. CXXI, 136.

Platinbestimmung identificirt. Theoretische Platinprocente 35.30; Versuchsprocente 35.21. Dass es das Isobutylamin

$$\begin{pmatrix}CH_3\\CH_3\end{pmatrix}\!\!>\!CH\cdots CH_2\Big)NH_2$$

war, welches sich gebildet hatte, ergiebt sich aus der Bestimmung des Siedepunkts, der zwischen 65 und 67° gefunden wurde. Die aus dem Cyanate des Isobutylalkohols gewonnene Base siedet nach Wurtz [1]) zwischen 69 und 70°, nach Linnemann [2]) zwischen 65.8 und 68.3°. Der Siedepunkt der aus Isobutylbromid dargestellten liegt nach Reimer [3]) zwischen 62 und 65°; ich selbst [4]) habe den Siedepunkt des Isobutylamins sowohl aus Isobutyljodür als aus Isobutylcyanat zu 65.5° gefunden.

Amylamine.

Von den zahlreichen Capronsäuren, welche die Untersuchungen der letzten Jahre kennen gelehrt haben, sind nur zwei in den Kreis dieser Untersuchung gezogen worden, nämlich die normale (Gährungscapronsäure) und die aus dem gewöhnlichen Cyananyl entstehende (Isocapronsäure oder Isobutylessigsäure). Was die Gewinnung der Amylamine aus den Amiden dieser beiden Säuren anlangt, so braucht nur auf das für die Darstellung der Propylamine und des Isobutylamins Gesagte verwiesen zu werden. Die Ausbeute an Aminbasen beträgt in beiden Fällen 88 pCt. der theoretischen.

Amylamin, normales. Diese bisher noch nicht beobachtete, aus dem normalen Capronamid entstehende Verbindung unterscheidet sich von den beiden bekannten Amylaminen durch ihren höheren Siedepunkt. Während das gewöhnliche Amylamin (aus dem Cyanate oder den Halogenverbindungen des Gährungsamylalkohols dargestellt) bei 95—96°, das sogenannte Isoamylamin oder Pseudoamylamin (aus Amylen gewonnen) bei 78.5° siedet, zeigt sich der Siedepunkt der neuen Aminbase absolut constant bei 103°. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt. Die Theorie verlangt 33.61 pCt. Platin, gefunden wurden 33.40.

Amylamin, gewöhnliches (isobutylirtes Methylamin). Das Amid der Isocapronsäure (Isobutylessigsäure) liefert die ursprünglich von Wurtz aus dem Cyanate des Gährungsamylalkohols dargestellte, später von mir selbst aus dem Bromamyl und endlich von Mendius aus dem Valeronitril gewonnene Aminbase. Der Siedepunkt dieses Amylamins ist

---

[1]) Wurtz, Ann. chim. et phys. [3] XLII, 129.
[2]) Linnemann, Ann. Chem. Pharm. CLXII, 24.
[3]) Reimer, diese Berichte IV, 756.
[4]) Hofmann, diese Berichte VIII, 512.

von Wurtz[1]) und de Silva[2]) zu 95°, von Brazier und Gosleth[3]) zu 93° angegeben. Die aus dem Isocapronamid dargestellte Base siedete zwischen 95 und 96°. Ihre Zusammensetzung ergab sich aus der Analyse des Platinsalzes: gefunden 33.40 pCt. Platin, berechnet 33.61 pCt.

Man kennt also jetzt drei primäre Amine der Amylreihe, deren verschiedene Structur aus folgenden Formeln erhellt:

Amylamin, normales, $(CH_3 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2)NH_2$,

Amylamin, altbekanntes (isobutylirtes Methylamin), $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH \cdots CH_2 \cdots CH_2\right)NH_2$,

Pseudoamylamin (Isoamylamin, isopropylirtes Aethylamin), $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH \cdots CH <\!\!\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right)$.

Sextylamin.

Zur Darstellung dieser Base wurde das Amid der aus dem Oenanthol gewonnenen Oenanthylsäure benutzt, welche gewöhnlich als die normale Säure der Septanreihe aufgefasst wird. Das Sextylamin wird noch immer in reichlicher Menge erhalten; die Ausbeute, etwa 70 pCt. der theoretischen, beginnt sich indessen doch schon zu verringern, indem sich zu den bei dem Methylamin bereits näher betrachteten Verlusten noch ein weiterer hinzugesellt, welcher durch Abspaltung von Wasser und Bildung des normalen Nitrils aus dem Amide bedingt wird. Die aus dem Oenanthylamid dargestellte Base siedete zwischen 128 und 130°. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt. Berechnete Platinprocente 32.08, gefundene 31.81.

Wenn die Auffassung, nach welcher die Oenanthylsäure als normale gilt, die richtige ist, so muss das hier vorliegende Amin das normale

$$(CH_3 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2)NH_2$$

sein. Diese Base ist bereits von Pelouze und Cahours[4]) gelegentlich ihrer grossen Arbeit über die Kohlenwasserstoffe des Petroleums dargestellt worden. Die genannten Forscher geben allerdings den Siedepunkt des aus dem Sextan des Petroleums abgeleiteten Amins etwas niedriger, nämlich zwischen 124—128°, an; im Uebrigen stimmt die Beschreibung, welche sie von ihrer Base liefern, mit den Eigenschaften der aus dem Oenanthylamid gewonnenen überein, so dass an der Identität der auf so verschiedenen Wegen erzeugten Körper wohl nicht gezweifelt werden kann, und es würde somit, vorausgesetzt, dass das aus dem Sextan entstandene ein normales Amin ist, auch ein Rückschluss auf die normale Constitution der Oenanthylsäure gestattet sein.

---

[1]) Wurtz, Ann. chim. phys. [3] XXX, 447.
[2]) de Silva, Compt. rend. LXIV, 209.
[3]) Brazier und Gosleth, Ann. Chem. Pharm. LXXV, 253.
[4]) Pelouze und Cahours, Ann. Chem. Pharm. CXXIV, 295.

Jedenfalls ist die aus dem Amide der letztgenannten Säure entstandene Base von dem Sextylamin verschieden, welches Uppenkamp[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf das β-Sextyljodid gewonnen hat, indem er das primäre Amin aus dem Gemenge der entstandenen Basen in der Form von Senföl abschied. Das so erhaltene Amin siedet schon bei 116°, also 12—14 Grade niedriger als das dem Oenanthylamid entstammende. Da das aus dem Mannit gewonnene Jodid, mit welchem Uppenkamp arbeitete, das secundäre ist, so muss die Structur der aus ihm erzeugten Base durch die Formel

$$(CH_3 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH\langle^{CH_3}_{NH_2})$$

ausgedrückt werden.

Es ist auch noch ein Isosextylamin

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2\Big) NH_2$$

bekannt, welches Rossi[2]) aus dem von dem gewöhnlichen Cyanamyl sich ableitenden Sextylalkohol dargestellt hat. Die Eigenschaften dieses Körpers sind aber nicht näher angegeben worden.

Septylamin.

Das zur Erzeugung der Base verwendete Amid entsprach der durch Oxydation des höher siedenden Fuselöls erhaltenen Octoxylsäure (Caprylsäure). Bei der Darstellung des Amins ist möglichst verdünnte (5procentige) Lauge zu verwenden, aber gleichwohl wird die Ausbeute wesentlich durch Bildung von Nitril vermindert, welches in diesem Processe weit reichlicher auftritt als in der vorhergehenden Reihe. Die Ausbeute betrug nicht mehr als 30 pCt. der theoretischen. Das aus dem Octoxylamid gewonnene Septylamin siedet bei 153—155°. Zur Feststellung der Zusammensetzung desselben wurde das Platinsalz analysirt, welches 30.68 pCt. Platin verlangt; gefunden wurden 30.42. Wenn die angewandte Octoxylsäure, wie allgemein angenommen wird, die normale ist, so hat man es hier mit dem normalen Septylamin

$$(CH_3 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2) NH_2$$

zu thun.

Es verdient bemerkt zu werden, dass Septylamine bereits von verschiedener Seite dargestellt worden sind, so von Petersen[3]), welcher zur Erzeugung seiner Base den aus Ricinusöl gewonnenen Alkohol verwendete. Der Siedepunkt dieses Amins ist nicht angegeben. Pelouze und Cahours[4]) und ebenso Schorlemmer[5]) haben das Septylamin

---

[1]) Uppenkamp, diese Berichte VIII, 55.
[2]) Rossi, Ann. Chem. Pharm. CXXXIII, 181.
[3]) Petersen, Ann. Chem. Pharm. CXVIII, 74.
[4]) Pelouze und Cahours, Ann. chim. phys. [4] I, 5.
[5]) Schorlemmer, J. Chem. Soc. XVI, 221.

aus dem Septan des Petroleums dargestellt. Erstere geben den Siedepunkt der Base zu 142—148, Letzterer zu 145—147° an. Ich muss es dahingestellt sein lassen, ob die aus dem Octoxylamid gewonnene Base, trotz des beobachteten höheren Siedepunktes, mit dem Septylamin des Petroleums identisch ist oder nicht.

Octylamin.

Das Nonoxylamid, aus der dem Ricinusöl entstammenden Nonoxylsäure dargestellt, verhält sich gegen Brom und Alkali genau wie das Octoxylamid, nur wird die Ausbeute an Amin durch vermehrte Nitrilbildung noch weiter herabgedrückt. Es verlohnt sich deshalb, die Base aus dem leicht darstellbaren Octylnonoxylharnstoff durch Digestion mit concentrirter Salzsäure zu gewinnen. Der Siedepunkt des gebildeten Octylamins liegt zwischen 171 und 174°. Die Analyse des Platinsalzes ergab 29.31 pCt. Platin; der Formel

$$2[(C_8H_{17})NH_2 . HCl]PtCl_4$$

entsprechen 29.40 pCt.

Nonylamin.

Das Amid, aus welchem diese Base dargestellt worden ist, gehört der durch Oxydation des höher siedenden Fuselöls erhaltenen Decoxylsäure (Caprinsäure) an. Die Nitrilbildung tritt in dieser Reihe noch mehr in den Vordergrund, und die Ausbeute an Nonylamin ist noch geringer als die an Octylbase. Die im Wasser schon ziemlich schwer lösliche Flüssigkeit siedet gegen 195°; diese Zahl macht eben keinen Anspruch auf Genauigkeit, da die Menge der zur Siedepunktsbestimmung verwendeten Base nur sehr gering war. Bei der Analyse des Platinsalzes wurden 28.20 pCt. Platin erhalten. Die Formel

$$2[(C_9H_{19})NH_2 . HCl]PtCl_4$$

verlangt 28.22 pCt. Platin. Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass Pelouze und Cahours[1]) im Laufe ihrer grossen Untersuchung über das Steinöl auch das Nonylamin (Pelargylamin) aus dem Petroleumnonan dargestellt haben. Sie fanden den Siedepunkt dieser Base zwischen 190 und 192°.

Um auch noch das Amid einer Säure von möglichst hohem Moleculargewichte nach dem neuen Verfahren in ein Amin überzuführen, wurde schliesslich die Stearinsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Septdecylamin.

Noch eben erst habe ich erwähnt, dass schon das Amid der zehnten Reihe nur eine spärliche Ausbeute an Amin liefert. In der achtzehnten Reihe ist es nicht mehr gelungen, das Amid direct, also

[1]) Pelouze und Cahours, loc. cit. supra.

durch Behandlung mit Brom und Alkali, in Amin überzuführen. Dagegen erhält man das Septdecylamin aus dem in dem vorhergehenden Aufsatze (vergl. S. 761) beschriebenen Septdecylstearylharnstoffe

$$CO<\begin{matrix}N(C_{17}H_{35})H\\N(C_{18}H_{35}O)H,\end{matrix}$$

sowohl durch Schmelzen mit Alkali als auch durch Einschluss mit concentrirter Salzsäure bei 200°. Für die Untersuchung ist es zumal nach dem letzgenannten Verfahren gewonnen worden.

Das beim Erkalten der Röhren erstarrte Reactionsproduct, ein Gemenge von salzsaurem Septdecylamin, Stearamid und Stearinsäure, wurde zur Entfernung des Salmiaks mit Wasser gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung fällt Platinchlorid das Platinsalz des Septdecylamins in gelben Krystallflittern, während Säure und Amid in Lösung bleiben. Um jede Spur etwa noch anhaftender Säure oder Amids zu entfernen, wurde das Platinsalz nochmals mit Alkohol ausgekocht.

Der Formel

$$2\,[(C_{17}H_{35})\,NH_2\,.\,HCl]\,PtCl_4$$

gehören folgende Werthe an:

	Theorie		Versuch		
C_{34}	408	44.25	44.46	—	—
H_{76}	76	8.24	8.35	—	—
N_2	28	3.04	—	—	—
Pt	197	21.37	—	21.20	21.45
Cl_6	213	23.10	—	—	—
	922	100.00.			

Um das Amin zu gewinnen, wurde das Platinsalz in Alkohol suspendirt und das Platin durch metallisches Natrium gefällt. Beim Abdampfen der filtrirten Lösung bleibt das Septdecylamin in Gestalt einer fettartigen Masse zurück, welche durch Zerreiben mit Wasser von dem anhängenden Alkali getrennt wird. Diese Base ist vollkommen geruchlos, mit Wasserdampf lässt sie sich nicht mehr verflüchtigen, sie destillirt aber bei sehr hoher Temperatur unzersetzt. In Wasser ist sie so völlig unlöslich, dass das mit ihr in Berührung befindliche nicht die geringste alkalische Reaction zeigt. Diese kommt aber alsbald stark ausgesprochen zur Geltung, wenn man die Base in Alkohol löst. Auch die Verbindungen des Septdecylamins, soweit ich sie untersucht habe, zumal das Chlorhydrat, sind in Wasser vollkommen unlöslich, lösen sich aber in Alkohol auf.

Mit den Versuchen über das Septdecylamin, welches eine genauere Erforschung verdient, als ihm bisher zu Theil geworden ist, gelangt meine Arbeit über das Verhalten des Acetamids und seiner Homologen zum Brom in alkalischer Lösung zu einem zeitweiligen Abschlusse.

Nach den Osterferien gedenke ich eine Reihe anderer Amide in ähnlichem Sinne zu prüfen.

Ich kann diesen Aufsatz nicht schliessen, ohne hier nochmals der Mitwirkung eines jungen talentvollen Chemikers, des Hrn. Franz Mylius, zu gedenken, dem ich schon mehrfach Gelegenheit gehabt habe, meine volle Anerkennung auszusprechen. Die vorliegenden Untersuchungen haben den besten Theil des Wintersemesters in Anspruch genommen, während welcher Zeit sich Hr. Mylius den beschriebenen Versuchen mit einer Hingebung hat widmen wollen, an die ich stets mit lebhafter Dankbarkeit zurückdenken werde.

Auch Hrn. Dr. N. Nagai, Hrn. Dr. A. Parrisius sowie Hrn. A. Behrmann bin ich für werthvolle Hülfe bei diesen Untersuchungen zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

153. Adolf Baeyer: Ueber die Verbindungen der Indigogruppe.

(Dritte Abhandlung). [1])

[Mittheilung aus d. Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1. Oxydation des Indoxylsäureäthers.

Der Indoxylsäureäther wird von allen Oxydationsmitteln, z. B. Silberoxyd, Eisenchlorid, Ferricyankalium in alkalischer Lösung, Chromsäure und übermangansaurem Kali mit Leichtigkeit oxydirt. Bei Anwendung saurer Oxydationsmittel lassen sich drei auf einander folgende Oxydationsstufen nachweisen:

Indoxylsäureäther	$C_{11}H_{11}NO_3$	—
Indoxanthydsäureäther . . .	—	$C_{22}H_{20}N_2O_6$
Indoxanthinsäureäther . . .	$C_{11}H_{11}NO_4$	—
Aethyloxalylanthranilsäure .	$C_{11}H_{11}NO_5$	—

Da der Indoxanthydsäureäther ein dem Isatyd ähnliches Condensationsprodukt zwischen Indoxylsäureäther und Indoxanthinsäureäther zu sein scheint, so werde ich denselben erst bei einer späteren Gelegenheit beschreiben.

Indoxanthinsäureäther.

Zur Darstellung dieses Aethers eignet sich am besten die Oxydation des Indoxylsäureäthers mittelst Eisenchlorid, jedoch gehört diese Operation zu den delikatesten in der ganzen Indigogruppe, da die frei

[1]) Diese Berichte XV, 50 (Zweite Abhandlung).

werdende Salzsäure den Indoxanthinsäureäther zersetzt und die Reaktion ausserdem bei dem intermediären Körper stehen bleiben kann. Am besten hat sich folgende Methode bewährt:

1 Theil Indoxylsäureäther wird in 4 Theilen Aceton aufgelöst unter Zusatz von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat aus 2 Theilen käuflichem, krystallisirtem Eisenchlorid. Dies Gemenge wird auf 60° erwärmt, mit einer auf dieselbe Temperatur gebrachten Lösung von 4 Theilen krystallisirtem Eisenchlorid in 4 Theilen Aceton mit einem Mal versetzt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt. Nun wird eine beträchtliche Quantität von 60° warmem Wasser hinzugefügt und die gelb gewordene Lösung von dem Eisenoxydhydrat und dem etwa gebildeten Indoxanthydsäureäther abfiltrirt, und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem vollständigen Verdunsten des acetonhaltigen Aethers hinterbleibt eine schmierige Masse, welche durch Uebergiessen mit Aether krystallinisch wird. Zur Reinigung werden die so erhaltenen Krystallkrusten mit wenig Aether gewaschen und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt.

Aus der heissen Lösung scheidet sich der Körper in strohgelben Nadeln ab, beim langsamen Verdunsten erhält man ihn in langen, monoklinen Prismen, welche in durchfallendem Licht schwefelgelb, in auffallendem grüngelb erscheinen. Beim Erwärmen fängt er bei 102° an zusammenzusintern, schmilzt bei 107° vollständig und erstarrt langsam zu einer glasigen Masse.

In Wasser löst sich der Körper mit intensiv gelber Farbe ohne Fluorescenz und scheidet sich beim Eindampfen in Oeltropfen aus. Kochen mit Wasser verträgt er nicht ohne theilweise Zersetzung, beim Verdunsten einer wässrigen Lösung scheidet er sich in grossen, concentrisch gruppirten Prismen ab. Die schwach gelbe, ätherische Lösung zeichnet sich durch eine geringe grünliche Fluorescenz aus.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{11}H_{11}NO_4$.

	Berechnet	Gefunden		
C	59.73	59.3	59.59	59.47 pCt.
H	4.97	4.9	4.88	5.24 »

Der Indoxanthinsäureäther hat keinen ausgesprochen sauren Charakter. Die gelbe wässrige Lösung wird von Alkalien entfärbt und zwar unter vollständiger Zersetzung und Bildung von Anthranilsäure.

Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von concentrirter Salzsäure einen gelben, amorphen Niederschlag aus, der nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Der Analyse nach scheint die Substanz die Zusammensetzung $C_{22}H_{20}N_2O_7$ zu besitzen und daher aus 2 Molekülen Indoxanthinsäureäther unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden zu sein. In Alkalien löst sie sich mit schmutzig grüner, rasch hellgelb wer-

dender Farbe, Säuren fällen aus dieser Lösung indigblaue Flocken einer in Wasser ganz unlöslichen Säure, die sich in Alkalien wieder mit gelblicher Farbe löst. Dies Verhalten kann mit Vortheil zum Nachweis des Indoxanthinsäureäthers benutzt werden.

Die Constitution des Indoxanthinsäureäthers lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit aus seinem Verhalten gegen salpetrige Säure und gegen Oxydationsmittel ableiten.

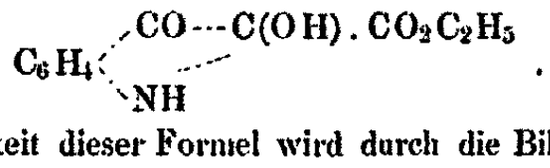
Nitrosamin des Indoxanthinsäureäthers.

Trägt man salpetrigsaures Natron in eine wässrige Lösung von Indoxanthinsäureäther ein, so wird die gelbe Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure unter Trübung entfärbt, und nach wenigen Minuten erfolgt die Abscheidung fast farbloser Nadeln, welche durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurden.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich die Substanz in schwach gelblichen Nadeln oder bei sehr langsamem Verdunsten in tafelförmigen Krystallen aus, welche die Zusammensetzung eines Nitrosoindoxanthinsäureäthers $C_{11}H_{10}(NO)NO_4$ besitzen:

	Berechnet	Gefunden
C	52.80	52.52 pCt.
H	4.00	4.20 »

Der Körper schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 113°, ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich. Zinkstaub und Essigsäure, sowie Eisenvitriol und Essigsäure regeneriren aus demselben Indoxanthinsäureäther, Phenol und Schwefelsäure geben damit sehr schön die Liebermann'sche Reaktion, woraus hervorgeht, dass der Körper ein Nitrosamin ist. Da der Indoxanthinsäureäther hiernach eine Imidogruppe enthalten muss, so kann man ihn in folgender Weise formuliren:



Die Richtigkeit dieser Formel wird durch die Bildung der Aethyloxalylanthranilsäure bei der Oxydation des Indoxanthinsäureäthers bestätigt.

Aethyloxalylanthranilsäure.

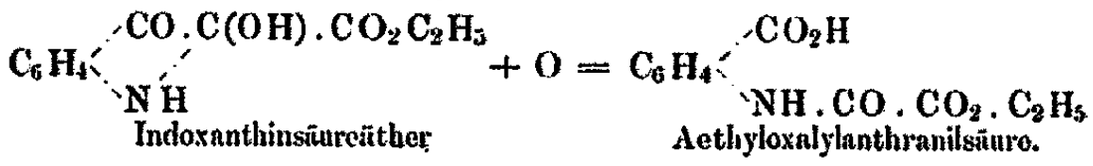
Behandelt man Indoxylsäureäther mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, so wird zuerst Indoxanthinsäureäther gebildet, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man sofort nach dem Zusammenbringen der genannten Substanzen die weitere Einwirkung der Chromsäure durch Zusatz von schwefliger Säure verhindert und dann mit Aether aus-

schüttelt. Geschieht der Zusatz von schwefliger Säure aber nicht, so schreitet die Oxydation bis zur Bildung von Aethyloxalylanthranilsäure fort.

Zur Darstellung dieser Säure verfährt man folgendermassen. Eine Lösung von 1 Theil Indoxylsäureäther in 30 Theilen sehr verdünnter Natronlauge wird in eine auf 85° erwärmte und mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung von $2^1/_2$ Theilen rothem chromsaurem Kali in 20 Theilen Wasser gegossen. Sowie die Ausscheidung von farblosen Nadeln beginnt, wird die Flüssigkeit abgekühlt, wobei sich eine grosse Menge derselben Substanz abscheidet. Die abfiltrirten Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisirt, und die in Form verfilzter Nadeln vom Schmelzpunkt 180—181° erhaltene Substanz analysirt.

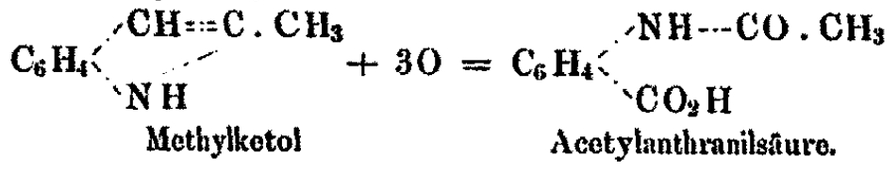
	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_5$	Gefunden
C	55.6	55.2 pCt.
H	4.6	4.5 »

Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt der Körper in Oxalsäure und Anthranilsäure, und verhält sich andrerseits als eine starke Säure, wonach derselbe als Aethyloxalylanthranilsäure aufzufassen ist. Die Bildung derselben aus dem Indoxanthinsäureäther, welcher vorübergehend aus dem Indoxylsäureäther entsteht, geschieht durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms in folgender Weise:



Indoxanthinsäureäther — Aethyloxalylanthranilsäure.

Es findet hier also eine Sprengung des kohlenstoffhaltigen Seitenringes statt, welche durchaus der Bildung der Acetylanthranilsäure aus Methylketol entspricht[1]):



Methylketol — Acetylanthranilsäure.

Man wird hierdurch auf die Vermuthung geführt, dass das Methylketol auch ein sauerstoffärmeres, dem Indoxanthinsäureäther entsprechendes Zwischenprodukt bei einer gemässigten Oxydation liefern müsse. In der That wird dasselbe auch unter den gleichen Umständen wie der Indoxylsäureäther durch Eisenchlorid in eine in Wasser lösliche, gelbe Substanz verwandelt, deren nähere Untersuchung bisher wegen Mangel an Material unterbleiben musste.

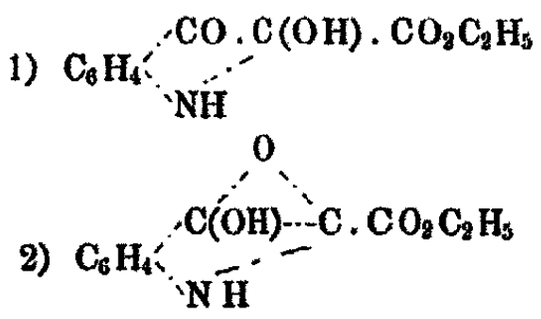
Schliesslich sei noch erwähnt, dass bei der Oxydation derartiger Substanzen offenbar eine grosse Tendenz zur Bildung von anilidartigen

---

[1]) Diese Berichte XIV, 879; O. R. Jackson.

Substitutionsprodukten der Anthranilsäure vorhanden ist, da auch Friedländer und Ostermaier[1]) bei der Oxydation des Carbostyrils eine Oxalylanthranilsäure erhalten haben.

Wenn man nun nach den mitgetheilten Thatsachen die Formel des Indoxanthinsaureäthers einer Diskussion unterwerfen will, so ergiebt sich aus der Bildung eines Nitrosamins die Existenz einer Imidogruppe in demselben, welche, gemäss der Bildung der Aethyloxalylanthranilsäure, mit dem — vom Benzol aus gerechnet — zweiten Kohlenstoffatom der Seitenkette verbunden sein muss. Hiernach sind überhaupt nur zwei Formeln construirbar,

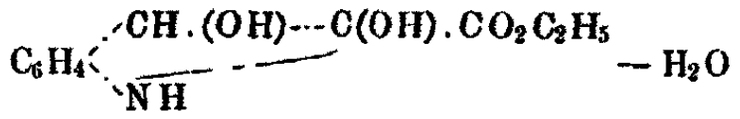


welche als verschiedene Anhydride eines und desselben Trihydroxylderivates erscheinen.

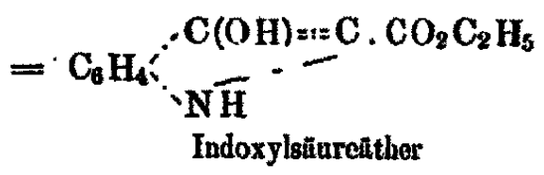
Die erstere von diesen beiden schmiegt sich am besten den Thatsachen an, und ich werde sie daher den folgenden Betrachtungen zu Grunde legen, ohne dass ich gerade die Unrichtigkeit der zweiten beweisen könnte.

§ II. Reduktion des Indoxanthinsäureäthers.

Indoxanthinsäureäther wird durch Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Jodwasserstoffsäure leicht in Indoxylsäureäther zurückgeführt. Der Vorgang dabei besteht in Wasserstoffzufuhr und Wasserabspaltung, verläuft daher wahrscheinlich in 2 Phasen:



unmittelbares Reduktionsprodukt

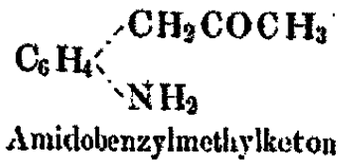


Indoxylsäureäther

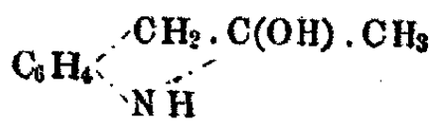
entsprechend der Bildung des Methylketols aus dem Amidobenzylmethylketon:

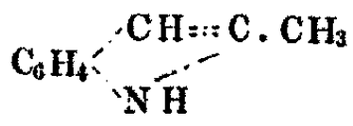
---

[1]) Diese Berichte XV, 332.



Amidobenzylmethylketon



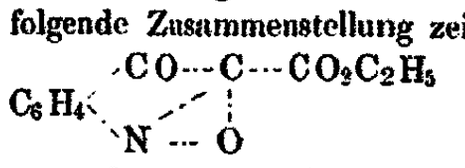


Methylketol

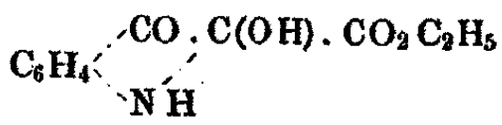
und macht es wahrscheinlich, dass die in der ersten Abhandlung mitgetheilte Formel des Indoxylsäureäthers unrichtig ist.

§ III. Constitution des Isatogensäureäthers.

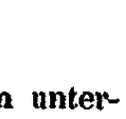
Schwache, gewöhnliche Reduktionsmittel, selbst Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung, verwandeln den Isatogensäureäther sofort in Indoxylsäureäther, und man kann aus dieser Reaktion keinen Schluss auf die Natur des Isatogensäureäthers ziehen, da ein Sauerstoffatom gänzlich entfernt wird. Erwärmt man dagegen eine wässrige Lösung des Isatogensäureäthers mit Eisenchlorür oder Eisenvitriol, so wird Indoxanthinsäureäther gebildet, welcher durch die Ueberführung in die blaue Säure nachgewiesen werden konnte. Hierdurch wird es nun möglich, die Formel des Isatogensäureäthers in einen äusserst einfachen Zusammenhang mit der des Indoxanthinsäureäthers zu bringen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Isatogensäureäther



Indoxanthinsäureäther.

Es wird hiernach in dem Isatogensäureäther eine Gruppe  angenommen, welche sich von der Azoxygruppe  nur durch die Vertretung eines Stickstoffatoms durch ein Kohlenstoffatom unterscheidet, und die ich deshalb »Carbazoxygruppe« benennen will. Bei der Bildung des Indoxanthinsäureäthers wird der Sauerstoff durch den hinzutretenden Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung einer Imido- und einer Hydroxylgruppe von dem Stickstoff losgelöst.

Mit dieser Auffassung steht übrigens auch die Einwirkung der Alkalien auf beide Aether in völligem Einklang, da der Isatogensäureäther hierbei Azobenzoësäure, der Indoxanthinsäureäther Amidobenzoësäure liefert.

§ IV. Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Körper der Indoxylgruppe.

Salpetrige Säure führt den Indoxanthinsäureäther, wie schon oben angegeben, in ein Nitrosamin über. Die Körper der Indoxylgruppe liefern ebenfalls, mit Ausnahme der Aethylindoxylsäure, Nitrosamine, doch vollzieht sich dieser Vorgang nur beim Aethylindoxyl ohne Nebenreaktionen. Die Aethylindoxylsäure endlich wird durch salpetrige Säure in Nitrosoindoxyl verwandelt, welches die Nitrosogruppe in der kohlenstoffhaltigen Seitenkette enthält.

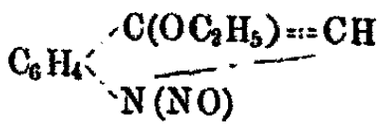
Nitrosamin des Aethylindoxyls.

Aethylindoxyl wird in Alkohol, welcher mit etwas Eisessig versetzt ist, gelöst und etwas salpetrigsaures Natron hinzugefügt. Giesst man die klare, gelbe Flüssigkeit in Wasser, so scheiden sich schwach gelbliche, feine Nadeln aus, die aus Aether umkrystallisirt gelbe Prismen liefern. Der Körper schmilzt bei 84 — 85°, ist unlöslich in Wasser und in Alkalien, dagegen leicht löslich in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln. Durch Reduktionsmittel wird er in Aethylindoxyl zurückverwandelt, beim Erwärmen mit Salzsäure liefert er unter Gasentwicklung Indigo und giebt die Liebermann'sche Reaktion. Es ist also unzweifelhaft ein Nitrosamin des Aethylindoxyls.

Die Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden	
C	63.1	62.9	63.05 pCt.
H	5.2	5.5	5.46 »

und hiernach hat der Körper die Constitution:



Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Aethylindoxylsäureäther.

Wird Aethylindoxylsäureäther in Eisessig gelöst und salpetrigsaures Natron hinzugefügt, so tritt eine gelbe Färbung ein, welche mit der Zeit intensiver wird. Verdünnt man die Flüssigkeit nach 3 bis 4 Stunden mit Wasser, so scheidet sich ein gelber, krystallinischer Körper aus, welcher aus Aether in kurzen, dicken Prismen von schwach gelblicher Farbe krystallisirt. Der Körper schmilzt bei 121° und ist in Aether viel schwerer löslich, als die beiden bisher beschriebenen Nitrosoderivate. Bei der Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub scheint er zu gleicher Zeit Indoxylsäureäther und Indoxanthinsäureäther zu geben, so dass wahrscheinlich hier ein intermediäres Nitrosamin vorliegt.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Indoxylsäureäther.

Behandelt man den Indoxylsäureäther in Eisessiglösung mit salpetrigsaurem Natron, so entsteht als Hauptprodukt ein sehr schwer löslicher, schwach gelber, krystallinischer Körper, der wahrscheinlich ein Nitrosoderivat des Indoxanthydsäureäthers ist. Nach dem Auskochen mit Aether schmilzt er bei 173° unter Zersetzung. Die Resultate der Analyse und die Unlöslichkeit in Alkalien, welche der Körper mit dem Indoxanthydsäureäther theilt, machen die Formel $C_{22}H_{18}N_4O_8$ wahrscheinlich, wonach der Körper unter Berücksichtigung des Umstandes, dass er die Liebermann'sche Reaktion giebt als Dinitrosamin des Indoxanthydsäureäthers anzusprechen ist. Daneben bilden sich noch zwei andere Körper, von denen der eine bei 120°, der andere unter Zersetzung bei 143° schmilzt. Da keiner von den dreien in verdünnten Alkalien löslich ist, so scheint bei dieser Reaktion ein einfaches Nitrosamin des Indoxylsäureäthers überhaupt nicht gebildet zu werden, und ebenso wenig konnte dabei das Nitrosamin des Indoxanthinsäureäthers aufgefunden werden. Der Vorgang bei der Behandlung des Aethylindoxylsäureäthers und des Indoxylsäureäthers mit salpetriger Säure ist also der, dass unter gleichzeitiger Oxydation und Nitrosirung Nitrosamine von Condensationsprodukten gebildet werden, welche, wie es scheint, zwischen dem Indoxylsäure- und dem Indoxanthinsäureäther in der Mitte liegen.

Nitrosoindoxyl, Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf Aethylindoxylsäure.

In der ersten Mittheilung über die Verbindungen der Indigogruppe[1]) habe ich angegeben, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aethylindoxylsäure ein Nitrosoderivat von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}(NO)NO_3$ entsteht. Bei der Wiederholung der Analyse mit einer reineren Substanz hat sich indessen herausgestellt, dass dem Körper die Zusammensetzung $C_8H_6(NO)NO$ zukommt, und dass er also als ein Nitrosoindoxyl aufzufassen ist.

Zur Darstellung fügt man zu einer Lösung der Aethylindoxylsäure in wässrigem kohlensauren Natron etwas mehr als die berechnete Menge salpetrigsauren Natrons hinzu und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und erfüllt sich mit einer reichlichen Menge feiner Nadeln von gelber Farbe, welche zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt werden. So wird das Nitrosoindoxyl in stark glänzenden, flachen Nadeln von orangegelber oder gelber Farbe erhalten, welche sich durch grosse Beständigkeit aus-

[1]) Diese Berichte XIV, 1743.

zeichnen und sich erst gegen 200° zersetzen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.1490 g Substanz gaben 0.3213 g CO_2 und 0.0500 g H_2O.

II. 0.2104 g Substanz gaben 0.4588 g CO_2 und 0.0762 g H_2O.

III. 0.1381 g Substanz gaben 21.2 ccm Stickstoff bei 12° und 714.5 mm Barometerstand = 0.0236 g N.

	Berechnet für $C_8H_6N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.
C	59.25	58.8	59.47	— pCt.
H	3.70	3.7	4.02	— »
N	17.2	—	—	17.11 »

Die Analyse dieser Substanz zeigt, dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Aethylindoxylsäure Kohlensäure abgespalten und Aethyl durch Wasserstoff ersetzt wird. Die Substanz ist daher ein Nitrosoindoxyl und enthält die Nitrosogruppe an einem Kohlenstoffatom der Seitenkette, wie aus dem Verhalten derselben hervorgeht. Unter dieser Voraussetzung lassen sich zwei Formeln für diese Substanz construiren:

1) $C_6H_4\langle^{C(OH)=C(NO)}_{NH}$ 2) $C_6H_4\langle^{CO-CH(NO)}_{NH}$,

von denen die erste sich an die Formeln der bisher beschriebenen Indoxylderivate anschliesst, während die zweite ein Nitrososubstitutionsprodukt eines umgekehrten Oxindols

$$C_6H_4\langle^{CO-CH_2}_{NH}$$

ausdrückt.

Ein solches umgekehrtes Oxindol, welches durch eine einfache Atomverschiebung aus dem Indoxyl entstehen kann, würde aller Wahrscheinlichkeit nach keine sauren Eigenschaften besitzen, und daher durch Nitrosirung eine höchstens einbasische Säure liefern. Da das Nitrosoindoxyl nun eine schwache zweibasische Säure ist, so wird dadurch die erste Formel wahrscheinlicher gemacht, welche auch den folgenden Auseinandersetzungen zu Grunde gelegt werden soll.

1. Das Nitrosoindoxyl hat einen phenolartigen Charakter und wird durch Kohlensäure aus der alkalischen Lösung ausgefällt, wodurch es sich wesentlich von der Aethylindoxylsäure unterscheidet.

2. Das Nitrosoindoxyl hat den Charakter einer schwachen zweibasischen Säure. Die neutrale ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen braunen Niederschlag, welcher durch einen Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung violett wird. Ferner liefert es einen Aether, der noch saure Eigenschaften besitzt. Zur Darstellung desselben wurde eine alkoholische Lösung mit einem Molekül Kali-

hydrat versetzt und mit einem Ueberschuss von Jodäthyl so lange gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Der entstandene Aether wurde darauf mit Wasser ausgefällt und durch Behandlung mit Sodalösung von unveränderter Substanz befreit. Das äthylirte Nitrosoindoxyl stellt bräunlich gelbe Blättchen dar, vom Schmelzpunkt 135°, welche sich beim Erwärmen in verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe lösen. Silbernitrat fällt daraus ein blaues Silbersalz, ein Verhalten, welches ganz an die Violursäure — Nitrosomalonylharnstoff — erinnert.

3. Das Nitrosoindoxyl liefert nicht die Liebermann'sche Reaktion, ist also kein Nitrosamin.

4. Das Nitrosoindoxyl geht durch Reduktion nicht in Indoxyl über. Die gelbe Lösung der Substanz in Essigsäure wird durch Zinkstaub schnell entfärbt, wird die Lösung mit Ammoniak versetzt, so tritt keine Indigobildung ein, es ist also kein Indoxyl gebildet. An eine Hydrazinbildung ist nicht zu denken, weil der ursprüngliche Körper nicht die Liebermann'sche Reaktion liefert. Wird die reducirte Lösung des Nitrosoindoxyls mit Eisenchlorid oder salpetriger Säure behandelt, so findet eine glatte Isatinbildung schon in der Kälte statt. Das Isatin aus Wasser umkrystallisirt und bei 70° getrocknet gab folgende Zahlen bei der Analyse: ber. C 65.31 pCt., H 3.4 pCt.; gef. C 65.11 pCt., H 3.6 pCt. Hiernach muss die durch Reduktion des Nitrosoindoxyls entstandene Basis als ein Amidoindoxyl angesprochen werden.

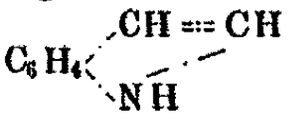
Fragt man sich jetzt, weshalb die Aethylindoxylsäure nicht wie alle andern Körper dieser Gruppe ein Nitrosamin liefert, so kann dafür nur der Grund angegeben werden, dass die sauren Eigenschaften der Carboxylgruppe den Eintritt der Nitrosogruppe in die Imidogruppe verhindern. In Folge dessen muss, wenn überhaupt eine Nitrosirung stattfinden soll, Kohlensäure abgespalten werden. Der gleichzeitige Austritt des Aethyls ist ebenfalls verständlich, da ja auch der Aethylindoxylsäureäther bei der Behandlung mit salpetriger Säure das Aethyl der Aethoxylgruppe verliert, wobei allerdings bemerkt werden muss, dass dies beim Aethylindoxyl nicht der Fall ist.

§ V. Beziehungen des Indols zur Indoxylgruppe.

Wenn auch die künstliche Ueberführung des Indols in Indoxyl oder des Indoxyls in Indol bisher noch nicht bewerkstelligt ist, so macht doch der Umstand, dass der thierische Organismus das Indol in Indoxyl verwandelt, neben den phenolartigen Eigenschaften des letzteren, es im hohen Grade wahrscheinlich, dass das Indoxyl ein hydroxylirtes Indol ist. Baumann und Tiemann haben daher auch das Indoxyl in dieser Weise formulirt unter Zugrundelegung der von

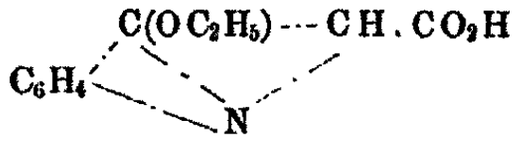
mir aufgestellten Indolformel, indem sie, ohne weiter auf die Natur des Indols einzugehen, den phenolartigen Charakter des Indoxyls aus der Bildung des indoxylschwefelsauren Kalis ableiten.

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Formel



ist vor allen Dingen der Nachweis der Imidogruppe erforderlich. Da nun Neneki's Untersuchungen[1]) über den durch salpetrige Säure erzeugten rothen Körper gezeigt haben, dass derselbe ein complicirtes Condensationsprodukt ist, was übrigens auch schon aus seinem Aeussern hervorgeht, so war die von mir dargestellte Acetylverbindung die erste Thatsache, welche für die Anwesenheit einer Imidogruppe sprach. Andrerseits war die Schwierigkeit, mit der die Acetylirung vor sich geht, so befremdend, dass ich mich bei Gelegenheit der Besprechung des ganz ähnlichen Verhaltens des Methylketols in Jackson's Abhandlung über das Methylketol[2]) veranlasst sah meinen Zweifeln über die Constitution des Indols und des Methylketols Ausdruck zu geben.

Kurze Zeit darauf wurde die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aethylindoxylsäure untersucht. Da der hierbei gebildete Körper, später als Nitrosoindoxyl erkannt, nach den Resultaten einer damit vorgenommenen Analyse für eine Nitrosoäthylindoxylsäure gehalten wurde, und da derselbe ausserdem die Nitrosogruppe unzweifelhaft an Kohlenstoff gebunden enthält, so konnte der Aethylindoxylsäure nur die Formel:



zugeschrieben und für das Indol eine entsprechende in's Auge gefasst werden.

Diese Annahme wurde indessen zweifelhaft, als beobachtet wurde, dass der Indoxanthinsäureäther ein Nitrosamin liefert, da es höchst unwahrscheinlich erscheinen musste, dass bei der Reduktion des Indoxanthinsäureäthers zu Indoxylsäureäther der am Stickstoff befindliche Wasserstoff des ersteren entfernt werden sollte. In Folge dessen wurden die Produkte der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Körper der Indoxylgruppe eingehender studirt, und dabei die oben niedergelegten Resultate erhalten, welche die Imidnatur der ganzen Gruppe unzweifelhaft machten.

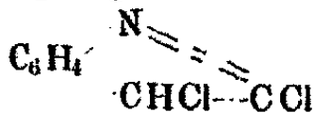
---

[1]) Diese Berichte VIII, 722.
[2]) Diese Berichte XIV, 881.

Nachdem dieses festgestellt war, drängten die erworbenen Kenntnisse zu einer Revision der Chemie des Indols und zu erneuten Versuchen die Imidogruppe in demselben nachzuweisen, wozu zunächst das Chloroxindolchlorid benutzt wurde, welches seinem ganzen Verhalten nach unzweifelhaft ein Dichlorindol ist.

Methyl-Dichlorindol.

Bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Oxindol habe ich vor einiger Zeit[1]) das Chloroxindolchlorid von der Zusammensetzung $C_8H_5Cl_2N$ erhalten, dem ich der Analogie mit der Bildung des Isatinchlorids Rechnung tragend die Constitution



zugeschrieben habe. Die Bedingungen des Versuches sind nach den Erfahrungen, welche Wallach gesammelt, offenbar der Bildung einer derartigen Substanz äusserst günstig, und wenn es sich nun herausstellen sollte, dass dieser Körper trotzdem eine Imidogruppe enthält, so würde damit ein schlagender Beweis für die Beständigkeit der Imidogruppe in dieser Körperklasse beigebracht sein.

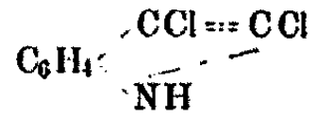
Die Existenz eines an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs im Chloroxindolchlorid wird in der That schon durch die Löslichkeit in Alkalien wahrscheinlich, und findet eine weitere Bestätigung in der Ersetzbarkeit dieses Wasserstoffs durch Alkoholradikale.

Wird Chloroxindolchlorid in alkoholischer Lösung mit einem Molekül Natronhydrat und Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre etwa 10 Minuten auf 100° erwärmt, so findet eine reichliche Abscheidung von Jodnatrium statt. Längeres Erhitzen ist wegen Verharzung zu vermeiden. Verjagt man nun aus dem Röhreninhalt das Jodmethyl durch Verdampfen und destillirt den Rückstand im Dampfstrom, so geht ein krystallinisch erstarrendes Oel über. Der neue Körper unterscheidet sich von Chloroxindolchlorid durch seine Unlöslichkeit in Alkalien, ferner durch seinen schwachen an Chlorbenzol erinnernden Geruch. Er färbt ebenso wenig wie das Chloroxindolchlorid einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspahn, schmilzt bei 58—59°, ist in Wasser so gut wie unlöslich und wird von salpetriger Säure nicht angegriffen, während Chloroxindolchlorid in Eisessiglösung damit einen durch Wasser fällbaren gelben Körper liefert. Der unter Wasser geschmolzene Körper erstarrt zu einem Aggregat von dicken Nadeln, aus verdünntem Weingeist krystallisirt derselbe in langen, atlasglänzenden Nadeln. Die Analyse zeigt, dass die Substanz ein methylirtes Chloroxindolchlorid ist von der Formel $C_9H_7Cl_2N$; be-

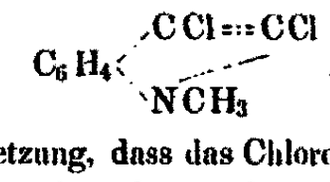
[1]) Diese Berichte XII, 456.

rechnet C 54.0 pCt., H 3.5 pCt., Cl 35.5 pCt.; gefunden C 53.73 pCt., H 3.84 pCt., Cl 35.71 pCt.

Hieraus geht hervor, dass das Chloroxindolchlorid die Constitution



besitzt, und dass der eben beschriebene Aether folgendermaassen zu formuliren ist:



Unter der Voraussetzung, dass das Chloroxindolchlorid ein Dichlorindol ist, wäre somit nachgewiesen, dass das Indol und somit auch das Methylketol, welches unzweifelhaft ein Methylindol ist, die Imidogruppe enthalten. Da nun in dem ersten Theile dieser Abhandlung gezeigt worden ist, dass den Indoxylderivaten dieselbe Constitution zukommt, so wäre damit endlich auf experimentellem Wege der Satz, den ich vor langen Jahren als Programm für die Untersuchungen über den Indigo aufgestellt und an dessen Richtigkeit ich nie gezweifelt habe, bewiesen, dass das Indol die Muttersubstanz der Indigogruppe ist. Wenn ich im Laufe meiner Arbeiten für die Indoxylderivate eine andere Formel aufgestellt habe, so geschah dieses unter der gleichzeitigen Voraussetzung, dass die Formel des Indols in demselben Sinne zu ändern wäre, wofür verschiedene Thatsachen zu sprechen schienen. Ich habe der Kürze halber in den vorläufigen Veröffentlichungen meinen Gedanken hierüber nicht immer deutlichen Ausdruck gegeben, und dies mag wohl der Grund gewesen sein, welcher Herrn Ljubawin[1]) zu dem Versuche veranlasst hat, den scheinbar zerrissenen Gedankengang wieder herzustellen. Wie gefährlich es aber ist auf diesem Gebiete mit der Feder allein Eroberungen machen zu wollen, beweist unter anderm die Indigoformel Ljubawin's, welche nach meiner letzten Veröffentlichung[2]) einer jeden Berechtigung entbehrt.

Schliesslich spreche ich die Hoffnung aus, dass es mir in nicht zu langer Zeit gelingen werde auf dem bisher eingeschlagenen Wege experimenteller Forschung und mit der werthvollen Hülfe des Herrn Dr. Spiegel, welcher mich bei der Ausführung dieser Untersuchung auf das erfolgreichste unterstützt hat, die letzten Zweifel über die Natur der Indigogruppe zu heben.

[1]) Diese Berichte XV, 247.
[2]) Diese Berichte XV, 50.

154. G. W. Jutz: Ueber Monochlorzimmtsäuren.

(Eingegangen am 27. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei geeigneter Behandlung der in diesen Berichten XIV, 1867 beschriebenen Phenyldichlorpropionsäure mit weingeistigem Kali bilden sich neben Chlorkalium zwei Kaliumchlorcinnamate, welche durch Alkohol, in welchem sie verschieden löslich sind, von einander getrennt werden können.

Aus dem schwerer löslichen Salz, das in überwiegender Menge entstanden war, wurde eine in langen, dünnen Nadeln krystallisirende, bei 142 bis 143° schmelzende Monchlorzimmtsäure gewonnen. Das leichter lösliche Salz lieferte eine in länglichen Blättchen anschiessende, bei 114° schmelzende Chlorzimmtsäure. Mit der Untersuchung dieser beiden Säuren und ihren Abkömmlingen bin ich noch beschäftigt.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.

---

155. J. D. R. Scheffer: Untersuchungen über die Diffusion einiger organischen und anorganischen Verbindungen.

(Eingegangen am 15. März.)

Die Diffusionsconstante ist nach der Fick'schen Formel:

$$dS = k.q.\frac{du}{dx}\,dt$$ [1])

die Quantität Salz, welche im stationären Zustande in der Einheit der Zeit durch die Einheit des Querschnitts fliesst, wenn die Höhe des ganzen Diffusionscylinders der Längenheit und die Differenz in Concentration an beiden Enden des Cylinders der Einheit der Concentration gleich ist. Weil Merkmale fehlen für den stationären Zustand, haben Simmler und Wild [2]) einige Methoden entwickelt, welche es erlauben den Werth der Diffusionsconstante zu bestimmen, unabhängig vom stationären Zustande, wenn nur der Anfangszustand bekannt ist. Ihre Berechnungen lehren, dass die Quantität Salz, welche aus einem oben offenen, unten geschlossenen Cylinder, der vertical in einer grossen Menge Wasser steht, so dass die Concentration am Obenrande des Cylinders stets $= 0$ betrachtet werden kann, diffundirt, ausgedrückt wird durch die Formel:

$$Q = \frac{8\,u_o\,q\,h}{\pi^2}\sum_{p=0}^{p=\infty}\frac{\cos\frac{2p+1}{2h}\pi h'}{(2p+1)^2}\left\{1-e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 kT}\right\}\ldots.1.$$

[1]) Pogg. Ann. Bd. 94, S. 59.
[2]) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 217.

wo Q vorstellt die Quantität Salz, welche in der Zeit T gerechnet vom Anfange des Versuches aus dem Cylinder diffundirt, u_0 die Concentration der gebrauchten Salzlösung, h die Höhe des Diffusionscylinders, h_1 den Abstand vom Obenrande des Cylinders zur Trennungsfläche des Wassers und der Salzlösung und q den Querschnitt des Cylinders.

Wird der Diffusionscylinder zu $^2/_3$ mit Salzlösung gefüllt, so ist $h_1 = \frac{1}{3} h$ und die Formel 1 wird dann:

$$q = \frac{2u_0qh}{3} - \frac{4\sqrt{3}.u_0qh}{\pi^2}\left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kT} - \frac{1}{25} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 kT} - \frac{1}{49} e^{-\left(\frac{7\pi}{2h}\right)^2 kT} + \text{u. s. w.} \right\} \quad \ldots \; 2.$$

Die Quantität der in den Cylinder gebrachten Salzlösung ist dann $q_0 = \frac{2u_0qh}{3}$; somit bleibt in dem Diffusionscylinder zurück:

$$q_0 - q = \frac{4\sqrt{3}.u_0qh}{\pi^2}\left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kT} - \frac{1}{25} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 kT} - \text{u. s. w.} \right\} \quad 3.$$

oder ausgedrückt in Theilen der gebrauchten Quantität Salz:

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = \frac{6\sqrt{3}}{\pi^2}\left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kT} - \frac{1}{25} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 kT} - \text{u. s. w.} \right\} \quad 4.$$

Dr. Korteweg hatte die Güte die correspondirenden Werthe von $\frac{q_0 - q}{q_0}$ und $\frac{kT}{h^2}$ so weit nöthig aus der Reihe zu berechnen. Tabelle I, S. 790, enthält die erhaltenen Zahlen; in der ersten Kolumne den Theil des gebrauchten Salzes, der, nach der Diffusion im Cylinder zurückgeblieben ist; in der zweiten den correspondirenden Werth $\frac{kT}{h^2}$, in der dritten die Differenz zwischen zwei folgenden Termen. Zwischenliegende Werthe wurden durch rechtlinige Interpolation berechnet.

Als Bedingungen für die Richtigkeit der Versuche setzt also die Formel voraus: erstens dass aus dem verticalen Cylinder unten kein Salz austreten kann; zweitens dass an seinem Obenrande die Concentration fortwährend = 0 bleibt. Um dies zu erreichen, modificiren Simmler und Wild die von Graham [1]) und später auch von Marignac [2]) befolgte Methode dahin, dass die Diffusionscylinder nicht

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 77, S. 56, 129; Bd. 80, S. 197.
[2]) Ann. chim. phys. [5] T. 2, p. 546; Compt. rend. T. 78, p. 123.

Tabelle I.

$\frac{q_0 - q}{q_0}$	$\frac{kT}{h^2}$	D
1.00	0.00000	
0.99	0.01865	— 630
0.98	0.02495	— 538
0.97	0.03033	— 500
0.96	0.03533	— 479
0.95	0.04012	— 468
0.94	0.04480	— 463
0.93	0.04943	— 459
0.92	0.05402	— 460
0.91	0.05862	— 461
0.90	0.06323	— 461
0.89	0.06784	— 465
0.88	0.07249	— 469
0.87	0.07718	— 473
0.86	0.08191	— 477
0.85	0.08668	— 482
0.84	0.09150	— 487
0.83	0.09637	— 493
0.82	0.10130	— 498
0.81	0.10628	— 504
0.80	0.11132	— 511
0.79	0.11643	— 518
0.78	0.12161	— 523
0.77	0.12684	— 530
0.76	0.13214	— 537
0.75	0.13751	— 544
0.74	0.14295	— 551
0.73	0.14846	— 559
0.72	0.15405	— 567
0.71	0.15972	— 575
0.70	0.16547	— 583
0.69	0.17130	— 592
0.68	0.17722	— 601
0.67	0.18323	— 609
0.66	0.18932	— 618
0.65	0.19550	— 628
0.64	0.20178	— 639
0.63	0.20817	— 649
0.62	0.21466	— 659
0.61	0.22125	— 670
0.60	0.22795	— 681
0.59	0.23476	— 692
0.58	0.24168	— 705
0.57	0.24873	— 717
0.56	0.25590	— 730
0.55	0.26320	— 744
0.54	0.27064	— 757
0.53	0.27821	— 774
0.52	0.28595	— 787
0.51	0.29382	— 802
0.50	0.30184	— 818
0.49	0.31002	— 836
0.48	0.31838	— 854
0.47	0.32692	— 871
0.46	0.33563	— 891
0.45	0.34454	— 911
0.44	0.35365	— 931
0.43	0.36296	— 954
0.42	0.37250	— 977
0.41	0.38227	— 1001
0.40	0.39228	— 1026
0.39	0.40254	— 1052
0.38	0.41306	

auf den Boden des umringenden Wassergefässes gestellt werden, sondern darin so hoch wie möglich.

Der Gang der Versuche war also folgender. Aus einigen Cylindern mit flachem Boden und flach abgeschliffenem Rande wurden die besseren ausgesucht und ihr Volum und ihre Höhe bestimmt. Der mit Wasser gefüllte, durch eine Glasplatte geschlossene Cylinder wurde gewogen, dann entleert, getrocknet, wieder auf die Waage gesetzt und nun aus einer Bürette, die auch später immer zum Füllen der Cylinder für die Diffusionsversuche benutzt wurde, so lange Wasser zugefügt, bis die Waage wieder ins Gleichgewicht gekommen war. Dann bestimmte ich die Grösse der längsten Linie, welche im Cylinder gezogen werden kann, indem ich eine gerade Stricknadel am Cylinderrande hin und her bewegte und den Abstand vom Ende der Nadel bis an die äusserste Marke mit Hülfe eines Nonius maass. Aus $V = h\pi R^2$ und $S = \sqrt{h^2 + 4R^2}$ wurde dann h berechnet. In nachstehender Tabelle giebt die erste Reihe das Zeichen des Cylinders, die zweite sein Volum in ccm, die dritte S in cm, die vierte h in cm, die fünfte und sechste das Quadrat der Höhe und des Strahls.

	$h R^2 \pi$	$\sqrt{h^2 + 4R^2}$	h	h^2	R^2
A	88.95	10.21	9.61	92.4	2.96
B	96.8	10.095	9.42	88.7	3.29
D	93.3	10.15	9.51	90.4	3.14
F	94.15	10.15	9.51	90.4	3.14
G	97.8	10.22	9.56	91.4	3.25
H	93.3	10.02	9.37	87.8	3.155
K	91.5	10.08	9.45	89.3	3.08
N	96.95	10.31	9.67	93.5	3.20
O	94.2	10.10	9.45	89.3	3.175.

Zuerst untersuchte ich die Brauchbarkeit der Methode. Dies schien mir um so nothwendiger, als ausser experimentellen Beschwerden auch eine theoretische möglich war. Es ist von vorn herein doch zweifelhaft, ob die Formel $dS = k \cdot q \cdot \frac{du}{dx} \cdot dt$, welche richtig sein mag wenn einmal durch die Diffusion ein stufenweiser Uebergang in Concentration zwischen Salzlösung und Wasser sich hergestellt hat, auch richtig ist am Anfange des Versuches, wenn an der spiegelnden Trennungsfläche der Flüssigkeit ein plötzlicher Uebergang in Concentration stattfindet und $\frac{du}{dx}$ also grössere Werthe bekommt.

In den Versuchen mit Salzsäure, wo die Dauer der Versuche von 1 — 18 Tagen, die zurückgebliebene Quantität Salz von 97 — 39 pCt. abwechselte, wurden übereinstimmende Werthe von k erhalten,

Die zu $^2/_3$ gefüllten Diffusionscylinder wurden in grosse Cylindergläser gestellt, worin in einer Distanz von ungefähr 12 cm vom Obenrande 2 Glasstäbe, welche an ihren Enden durch Pfropfen verbunden waren, horizontal gestellt waren. Die Pfropfen drücken kräftig gegen die Glaswand und bilden mit den Stäben eine feste Brücke für die Cylinder. Obendrein konnten sie leicht verschoben und vor dem Versuch jedesmal so gestellt werden, dass die Cylinder immer vertical standen. Das Volum der gebrauchten Cylindergläser war ungefähr $3^1/_2$ Liter; die gebrauchte Salzlösung diffundirte also in ungefähr die 40fache Wassermenge. Die Cylindergläser standen in grossen hölzernen Kisten, welche an der Innenseite, um ihren Raum so viel wie möglich gegen Temperaturänderungen zu schützen, mit einer dicken Schicht Heu und Stroh bekleidet waren, in einem Keller wo die Temperatur sich nur wenig änderte. Auch bei den längsten Versuchen waren die grössten Temperaturänderungen, welche an dem über der Kiste aufgestellten Thermometer beobachtet wurden, $2 - 3^0$.

Als der Diffusionscylinder auf die Brücke gestellt war, wurde der Cylinder bis nahe an den Oberrand des Diffusionscylinders mit Wasser gefüllt. Nach etwa zwei Stunden, als ich annehmen konnte, dass der Inhalt des Diffusionscylinders die Temperatur des Kellers erreicht hatte, wurde dieser gefüllt. Ich liess dazu auf der Oberfläche der Salzlösung ein feuchtes Korkscheibchen treiben, worin vertical ein dünnes Glasstäbchen angebracht war und liess dann aus einem zu einer Capillare ausgezogenen Probirröhrchen, das in einem Stativ festgeklemmt war, nachdem das Ende der Capillare das Glasstäbchen berührte, Wasser an dem Stäbchen langsam hinuntertropfen. War nun nach etwa einer halben Stunde der Diffusionscylinder ganz gefüllt, so wurde mit Hülfe einer Pipette dem grossen Cylinder Wasser zugeführt, bis das Niveau ungefähr $^1/_2$ cm über den Rand des Cylinders reichte. Wenn der Versuch aufhören sollte, wurde rasch der Cylinder mit einer Glasplatte geschlossen, aussen mit destillirtem Wasser abgespült, der Inhalt in eine Porcellanschaale gegossen und auf 250 ccm verdünnt. In der Regel wurden ebenfalls von der gebrauchten Salzlösung 50 ccm auf 250 ccm verdünnt; alsdann kommen die Flüssigkeiten vor und nach der Diffusion in Zusammensetzung ziemlich nahe mit einander überein. Für die Titration von Säuren wurde Phenolphtaleïn als Indicator benutzt.

Salzsäure.

In den ersten 6 Cylindern und in 16 und 17 hatte die gebrauchte Salzsäurelösung ungefähr 1.04 specifisches Gewicht, in 7, 8, 9, 11, 12 und 13 war sie etwas stärker; in 10 ungefähr 1.10 specifisches Gewicht und in 14 und 15 ungefähr 1.05.

Cylinder	gefüllt mit	50 ccm Säure zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Inhalt des Diffusionscylinders zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Zeit der Diffusion	Im Diffusionscylinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.-const.
N	64.6 ccm HCl	2.1 ccm KOH	2.64 ccm KOH	1 Tag 1 Stunde	0.9730	$7^1/_2$ °	2.57
H	62.2 » »	2.1 » »	2.42 » »	1 » $23^1/_4$ »	0.9263	$7^1/_2$ °	2.28
D	62.2 » »	2.1 » »	2.33 » »	3 » $^1/_4$ »	0.8919	$7^1/_2$ °	2.01
D	62.2 » »	2.1 » »	2.22 » »	3 » $23^1/_4$ »	0.8498	$7^1/_2$ °	1.98
F	62.8 » »	2.1 » »	2.07 » »	5 » $^5/_6$ »	0.7848	$7^1/_2$ °	2.14
K	61.0 » »	2.1 » »	1.91 » »	6 » $2^{11}/_{12}$ »	0.7455	$7^1/_2$ °	2.04
A	59.3 » »	2.11 » »	1.71 » »	8 » $2^2/_3$ »	0.6833	8 °	2.00
K	61.0 » »	2.11 » »	1.55 » »	10 » $2^{11}/_{12}$ »	0.6021	8 °	2.00
D	62.2 » »	2.11 » »	1.45 » »	12 » $^3/_{10}$ »	0.5524	8 °	1.97
O	62.8 » »	2.65 [1]) » »	2.85 [1]) » »	3 » $1^1/_{12}$ »	0.8563	$8^1/_2$ °	2.45
H	62.2 » »	2.11 » »	1.18 » »	14 » $^1/_2$ »	0.4495	$8^1/_2$ °	2.16
F	62.8 » »	2.11 » »	1.15 » »	16 » $1^7/_{10}$ »	0.4339	$8^1/_2$ °	2.03
G	65.2 » »	2.11 » »	1.07 » »	17 » $19^5/_6$ »	0.3889	$8^1/_2$ °	2.07
K	61.0 » »	2.575 » »	3.074 » »	1 » $2^5/_6$ »	0.9785	9 °	2.06
A	59.3 » »	2.575 » »	2.878 » »	1 » $19^5/_6$ »	0.9424	9 °	2.21
D	62.2 » »	1.275 » NaOH	1.104 » NaOH	6 » $1^3/_{20}$ »	0.6960	$15^1/_2$ °	2.51
H	62.2 » »	1.32 » »	1.0363 » »	6 » 23 »	0.6313	$15^1/_2$ °	2.62

[1]) Wurden zu 500 ccm verdünnt.

Ueberblicken wir die erhaltenen Resultate, so scheint es mir gerathen, die Versuche so lange fortzusetzen, bis wenigstens ungefähr 10 pCt. diffundirt ist. Bei demselben Fehler in der quantitativen Bestimmung wird dann auch dessen Einfluss auf den Werth der Constante kleiner, je mehr diffundirt ist.

Um den Einfluss der über dem Diffusionscylinder vorhandenen Quantität Wasser zu untersuchen, wurden noch auf die im Vorigen beschriebene Weise die drei folgenden Versuche mit Salzsäure angestellt. Die gebrauchten Cylinder hatten die nebenstehenden Dimensionen.

	$h\pi R^2$	$\sqrt{h^2+4R^2}$	h	h^2	R
1.	55.41 ccm	6.08 ccm	4.65	21.62	1.94
6.	48.95 »	5.86 »	4.54	20.61	1.85
7.	53.12 »	6.03 »	4.68	21.90	1.90

Cylinder	gefüllt mit	32 ccm Salzsäure auf 125 ccm verdünnt, ist 1 ccm =	Inhalt des Diffusionscylinders auf 125 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Tiefe des Cylinders unter dem Wasserniveau	Zeit der Diffusion	Im Diffusionscylinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.-const.
1.	36.9 ccm	1.222 ccm NaOH	0.650 ccm NaOH	$21\frac{1}{2}$ mm	3 T. $22\frac{1}{4}$ St.	0.4613	$6\frac{1}{2}^0$	1.842
6.	32.6 »	1.222 » »	0.549 » »	$5\frac{1}{2}$ »	3 » $21\frac{1}{2}$ »	0.4410	$6\frac{1}{2}^0$	1.866
7.	35.4 »	1.222 » »	0.618 » »	12 »	3 » $22\frac{1}{6}$ »	0.4572	$6\frac{1}{2}^0$	1.887.

Es scheint also die Höhe des Wassers über dem Diffusionscylinder keinen Einfluss auf die Diffusion zu üben.

Oxalsäure.

Die öfter aus heissem Wasser umkrystallisirte Säure liess beim Erhitzen auf Platinblech nichts zurück. Die Lösung in A enthielt ungefähr 6 pCt., in G und O ungefähr 4 pCt. Säure.

Cylinder	gefüllt mit	50 ccm Säure zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Inhalt des Diffusionscylinders zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Zeit der Diffusion	Im Diffusionscylinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.-const.
G	65.2 ccm	0.616 ccm KOH	0.658 ccm KOH	12 T. 21¼ St.	0.8191	7½°	0.72
A	59.3 »	0.956 » »	0.976 » »	10 » 23⅔ »	0.8608	7½°	0.686
O	62.8 »	0.642 » »	0.713 » »	8 » 23 »	0.8842	7½°	0.70

Essigsäure.

Aus einer grossen Quantität Eisessig wurde reiner Essig herausfraktionirt, dieser mit Wasser zu einer ungefähr 8procentigen Lösung gemischt.

Cylinder	gefüllt mit	50 ccm Säure zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Inhalt des Diffusionscylinders zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Zeit der Diffusion	Im Diffusionscylinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.-const.
K	61 ccm	1.77 ccm KOH	1.87 ccm KOH	11 T. —	0.8659	8°	0.64
F	62.8 »	2.05 » »	2.22 » »	11 » —	0.8622	8°	0.66
D	62.2 »	1.97 » »	2.1 » »	11 » —	0.8569	8°	0.68
F	62.8 »	0.5 [1]) » NaOH	0.835 » NaOH	12 » 21½ Std.	0.7978	14½°	0.79
G	65.2 »	0.5 [1]) » »	0.847 » »	12 » 21½ »	0.7794	14½°	0.86
N	64.6 »	0.5 [1]) » »	0.873 » »	12 » 21¼ »	0.8109	14½°	0.77

[1]) 30 ccm der gebrauchten Essigsäurelösung wurden auf 250 ccm verdünnt.

Weinsäure

Weinsäure wurde öfters aus Wasser umkrystallisirt, dann zwischen Filtrirpapier getrocknet und Lösungen von 4 und 7 pCt. dargestellt.

Cylinder	gefüllt mit	50 ccm Säure zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Inhalt des Diffusionscylinders zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Zeit der Diffusion	Im Diffusionscylinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.-const.
D	62.2 ccm	0.845 ccm KOH	0.806 ccm KOH	26 T. $23^3/_4$ Std.	0.7668	9°	0.43
H	62.2 »	8.845 » »	0.776 » »	26 » $3^7/_{12}$ »	0.7382	9°	0.48
O	62.8 »	0.498 » »	0.4965 » »	22 » $23^7/_{12}$ »	0.7938	9°	0.45
K	61.0 »	0.498 » »	0.482 » »	22 » $3^7/_{12}$ »	0.7934	9°	0.46

Bernsteinsäure.

Die aus der umkrystallisirten Säure dargestellte Lösung enthielt 5 pCt. Säure.

Cylinder	gefüllt mit	50 ccm Säure zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Inhalt des Diffusionscylinders zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Zeit der Diffusion	Im Diffusionscylinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.-const.
K	61.0 ccm	0.393 ccm KOH	0.382 [1]) ccm KOH	18 T. $^5/_{12}$ Std.	0.7999	15°	0.55
D	62.2 »	0.393 » »	0.395 » »	17 » $23^1/_2$ »	0.8080	15°	0.54
A	59.3 »	0.393 » »	0.377 » »	18 » $^1/_4$ »	0.8089	15°	0.55

[1]) Verdünnt auf 251 ccm.

Citronensäure.

Von der öfters umkrystallisirten Säure wurden Lösungen von 5 und 9 pCt. dargestellt.

Cylinder	gefüllt mit	50 ccm Säure zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Inhalt des Diffusionscylinders zu 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm Säure =	Zeit der Diffusion	Im Diffusionscylinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.-const.
G	65.2 ccm	0.629 ccm KOH	0.74 ccm KOH	12 T. $22^2/_{15}$ Std.	0.9022	9°	0.44
A	59.3 »	0.629 » »	0.68 » »	12 » $22^{11}/_{12}$ »	0.9115	9°	0.41
F	62.8 »	1.118[1]) » »	1.287 » »	12 » $23^1/_{12}$ »	0.9130	9°	0.40

Mannit.

Mannit wurde aus Alkohol umkrystallisirt, dann getrocknet und in Wasser gelöst. Die Quantität aufgelösten Mannits wurde bestimmt durch Eindampfen eines abgemessenen Volums der Lösung in einer Platinschaale auf dem Wasserbade und Trocknen bis zu constantem Gewicht bei 100°.

Cylinder	gefüllt mit	50 ccm der gebrauchten Lösung enthielten	die im Diffusionscylinder zurückgebliebene Quantität enthielt	Zeit der Diffusion	Im Diffusionscylinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.-const.
A	59.3 ccm	2.2113 g	2.1840 g	23 T. $2^2/_3$ Std.	0.8328	10°	0.38
F	62.8 »	2.2113 g	2.2033 g	27 » $3^5/_{12}$ »	0.7933	10°	0.38
G	65.2 »	2.2113 g	2.4054 g	21 » $23^1/_{12}$ »	0.8342	10°	0.39

[1]) Verdünnt auf 251 ccm.

Essigsaures Natron.

Von dem wiederholt umkrystallisirten Salze wurden Lösungen von verschiedener Concentration dargestellt. Die Quantität Salz wurde bestimmt durch Eindampfen eines abgemessenen Volums der Lösung mit einem Ueberschuss an Salzsäure, Glühen und Wägen.

100 ccm Salzlösung in A und D enthielten 8.68 g $C_2H_3O_2Na$
» » » F » 6.63 g »
» » » K » 2.75 g »
» » » G » 5.21 g »
» » » N » 13.01 g »
» » » H » 4.93 g »

Cylinder	gefüllt mit	Von 50 ccm Lösung, welche auf 250ccm verdünnt wurden, lieferten		Von dem auf 250 ccm verdünnten Inhalt des Diffusionscylinders lieferten		Zeit der Diffusion	Im Diffusionscylinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.-const.
D	62.2 ccm	20 ccm	0.2480 g	20 ccm	0.2081 g	23 T. $21^7/_{10}$ St.	0.6745	14°	0.68
A	59.3 »	20 »	0.2480 g	20 »	0.2145 g	19 » $22^8/_{15}$ »	0.7293	14°	0.69
F	62.8 »	50 »	0.4734 g	50 »	0.3869 g	24 » 22 »	0.6507	15°	0.71
K	61.0 »	50 »	0.1962 g	50 »	0.1590 g	23 » $22^{37}/_{60}$ »	0.6643	14°	0.70
G	65.2 »	50 »	0.3725 g	50 »	0.3186 g	24 » $21^7/_{12}$ »	0.6559	15°	0.70
N	64.6 »	50 »	0.9294 g	50 »	0.8351 g	24 » $21^5/_6$ »	0.6954	15°	0.63
H	62.2 »	50 »	0.3521 g	50 »	0.2614 g	26 » 22 »	0.5968	14°	0.75

Chloralhydrat.

Chloralhydrat wurde einige Male aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, und Lösungen von ungefähr 5 und 8 pCt. dargestellt. Es wurde bestimmt nach der Methode von Victor Meyer[1]) durch Zersetzung mit einer bekannten Quantität Normalnatronlauge und Titriren des Ueberschusses der gebrauchten Base mit Oxalsäurelösung. 50 ccm der gebrauchten Lösung wurden wie der Inhalt des Diffusionscylinders auf 250 ccm verdünnt und dann 100 oder 150 ccm dieser Lösungen für die Zersetzung durch Normalnatronlauge benutzt. 60 ccm Natronlauge auf 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm = 1.0218 ccm Oxalsäurelösung.

Cylinder	gefüllt mit	A: 100 ccm Chloralhydratlösung + 60 ccm NaOH auf 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm =	B: 100 ccm diffundirte Lösung + 60 ccm NaOH auf 250 ccm verdünnt, ist 1 ccm =	Die noch vorhandene Quantität NaOH correspondirt in A mit	Die noch vorhandene Quantität NaOH correspondirt in B mit
H	62.2 ccm	0.8437 ccm Säure	0.827 ccm Säure	210.925 ccm Säure	206.75 ccm Säure
O	62.8 »	0.8437 [1]) » »	0.730 [2]) » »	210.925 » »	182.50 » »
D	62.2 »	0.8634 [2]) » »	0.903 » »	215.85 » »	225.75 » »
K	61.0 »	0.8634 [2]) » »	0.9105 » »	215.85 » »	227.625 » »

Cylinder	Die total verschwundene Quantität NaOH correspondirt in der gebrauchten Lösung mit	dem Diffusionscylinder mit	Zeit der Diffusion	Im Diffusionscylinder zurückgebliebener Antheil	Temperatur	Diff.-const.
H	111.31 ccm	121.75 ccm	11 T. $19^1/_6$ Std.	0.8793	9°	0.54
O	111.31 »	121.58 »	13 » 19 »	0.8697	9°	0.50
D	66.0 »	74.25 »	9 » 23 »	0.9044	9°	0.55
H	66.0 »	69.56 »	12 » $23^{11}/_{12}$ »	0.8639	9°	0.55

[1]) Diese Berichte VI, 600.

[2]) 150 ccm Chloralhydratlösung wurden mit 60 ccm Natronlauge auf 250 ccm verdünnt.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

Chlorammonium.

Das Salz wurde umkrystallisirt. Die Lösung enthielt 4.66 pCt. NH_4Cl.

Cylinder	gefällt mit	Von 50 ccm Lösung auf 250 ccm verdünnt, lassen 50 ccm nach Eindampfen und Trocknen bis zu constantem Gewicht bei 100° zurück	Vom Inhalt des Diffusionscylinders auf 250 ccm verdünnt, lassen 50 ccm nach Eindampfen und Trocknen bis zu constantem Gewicht bei 100° zurück	Zeit der Diffusion	Im Diffusionscylinder zurückgebliebener Antheil	Temp.	Diff.-const.
F	62.8 ccm	0.4659 g	0.2733 g	22 T. $23^5/_6$ Std.	0.4670	$17^1/_2$°	1.296
G	65.2 »	0.4659 g	0.3228 g	18 » $21^1/_{12}$ »	0.5313	$17^1/_2$°	1.34
N	64.6 »	0.4659 g	0.2868 g	23 » — »	0.4764	$17^1/_2$°	1.307

Eine Vergleichung zwischen den von anderen Forschern und mir gefundenen Werthen für die Diffusionsconstanten ist bei dem vorhandenen Material nur möglich für Chlorammonium und Salzsäure.

Schuhmeister[1]) fand $k = 1.33$ für eine 12procentige Chlorammoniumlösung bei $20^1/_2$°
ich fand $k = 1.32$ » » 4.66 » » » » $17^1/_2$°.

Graham[2]) bestimmte die Diffusionsconstante der Salzsäure bei 5° auf $k = 1.742$. Als Durchschnitt von 13 Versuchen bei der mittleren Temperatur 8°, von 2 Versuchen bei $15^1/_2$° finde ich:

$$k_8 = 2.07 \text{ und } k_{15.5} = 2.57.$$

Nehmen wir an, dass zwischen den Temperaturgrenzen 5 — 15.5° die Diffusionsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur, nach der Formel $k_t = k_0 (1 + \alpha t)$, so berechne ich aus meinen Versuchen $2.07 = k_0 (1 + \alpha)$ und

[1]) Wiener Akad. Ber. Bd. 79, S. 603.
[2]) Stefan, Wiener Akad. Ber. Bd. 79.

$2.57 = k_0 (1 + 15^1/_9 \alpha)$, $k_0 = 1.35$ und $\alpha = 0.0666$, woraus folgt für $k_5 = 1.77$ was mit dem von Graham gefundenen Werth sehr nahe übereinstimmt.

Die Versuche werden fortgesetzt mit kürzeren Cylindern, um durch kürzere Dauer der Versuche Strömungen zu beseitigen, die zufolge der Temperaturänderungen entstehen. Ich begann die Untersuchung mit dem Zweck einen Versuch zu machen für das Studium des Einflusses von Molekulargewicht und Molekularvolum auf die Diffusionsgeschwindigkeit. Als Material benutze ich desshalb weiter die Natriumsalze einiger Fettsäuren und aromatischen Säuren, einige Phenole und Sulfosäuren. Ebenfalls sollen die verschiedenen Weinsäuren in Bezug auf ihre Diffusionsgeschwindigkeit mit einander verglichen werden.

Veendam, März 1882.

---

156. A. Michaelis und L. Gleichmann: Ueber Di- und Triphenylphosphin.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Von den aromatischen Phosphinen war bis jetzt nur das primäre Phenylphosphin dargestellt, nebst einer Reihe tertiärer Alkylderivate desselben. Es ist uns gelungen, auch das Diphenylphosphin $(C_6H_5)_2PH$ und das Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$ nach sehr glatt verlaufenden Reaktionen zu erhalten. Das Diphenylphosphin entsteht durch Behandeln von Diphenylphosphorchlorid $(C_6H_5)_2PCl$ mit Wasser oder verdünnter Natronlauge, indem zugleich Diphenylphosphinsäure resp. deren Natriumsalz gebildet wird:

$$2(C_6H_5)_2PCl + 2H_2O = (C_6H_5)_2PH + (C_6H_5)_2PO.OH + 2HCl.$$

Das aus dem Diphenylphosphorchlorid durch Ersetzung des Chloratoms gegen Hydroxyl entstehende Produkt $(C_6H_5)_2P(OH)$ zerfällt also bei seiner Bildung sogleich in derselben Weise, in welcher das Derivat des Phosphenylchlorids, die phosphenylige Säure $C_6H_5PO_2H_2$ erst bei höherer Temperatur zerfällt. Ebenso wie dieses gegen 200° Phenylphosphin und Phosphenylsäure giebt:

$$3C_6H_5PO_2H_2 = C_6H_5PH_2 + 2C_6H_5PO(OH)_2,$$

so entsteht aus der Verbindung $(C_6H_5)_2P(OH)$ schon bei gewöhnlicher Temperatur secundäres Phosphin und Diphenylphosphinsäure:

$$2(C_6H_5)_2P(OH) = (C_6H_5)_2PH + (C_6H_5)_2PO.OH.$$

Zur Darstellung lässt man Diphenylphosphorchlorid zu verdünnter Natronlauge (in einer Wasserstoffatmosphäre) hinzutropfen, erwärmt zuletzt eine Zeit lang auf dem Wasserbade und trennt das abgeschiedene Oel von der Lösung des diphenylphosphinsauren Natriums vermittelst des Scheidetrichters. Das Oel wird mit Kalihydrat entwässert und dann im Wasserstoffstrom destillirt. Das so erhaltene Diphenylphosphin $(C_6H_5)_2PH$ bildet eine farblose Flüssigkeit von starkem unangenehmem Geruch, der jedoch lange nicht so durchdringend ist, als der des primären Phosphins. Das Phosphin siedet gegen 280° und hat noch schwach basische Eigenschaften. Es ist in verdünnten Säuren unlöslich, löslich in concentrirter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure, wird aber durch Wasser aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. An der Luft oxydirt es sich allmählich, schnell beim Erhitzen mit Salpetersäure, im letzteren Fall unter Bildung von Diphenylphosphinsäure. Chlor wird begierig von dem Phosphin aufgenommen. Behandelt man das entstandene Produkt mit Wasser, so entsteht reine Diphenylphosphinsäure.

Das Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$ entsteht ganz glatt, wenn man eine Lösung von Phosphenylchlorid und Brombenzol in dem 3 bis 4fachen Volum wasserfreien Aethers mit in dünne Scheiben geschnittenem Natrium 6 bis 10 Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt:

$$C_6H_5PCl_2 + 2C_6H_5Br + 4Na = (C_6H_5)_3P + 2NaCl + 2NaBr.$$

Zuletzt kann man die Reaktion durch gelindes Erwärmen unterstützen. Die ätherische Flüssigkeit wird darauf klar decantirt, der Rückstand wiederholt mit Aether behandelt, auf's neue decantirt und erst dann filtrirt. Beim Verdunsten des Filtrats hinterbleibt das Triphenylphosphin als zusammenhängende Krystallmasse, noch durchtränkt von wenig einer intensiv riechenden dicken Flüssigkeit. Die Krystallmasse zwischen Papier abgepresst und dann aus Aether umkrystallisirt, giebt reines Triphenylphosphin. Dasselbe zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Es wird leicht in grossen durchsichtigen, glasglänzenden Prismen oder Tafeln erhalten, die in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich sind. In reinem Zustande ist es fast geruchlos und schmilzt bei 75 bis 76°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	82.44	82.40 pCt.
H	5.73	5.92 »

Im indifferenten Gasstrom ist das Triphenylphosphin über 360° unzersetzt destillirbar; an der Luft stark erhitzt, verbrennt es mit russender Flamme. Wird es an der Luft oder im Sauerstoff bis zu

seinem Schmelzpunkt erwärmt, so oxydirt es sich nicht. Es zeigt nur schwach basische Eigenschaften. In Salzsäure, auch rauchender, ist es unlöslich, giebt auch auf Zusatz von Platinchlorid keine Doppelverbindung. In concentrirter Jodwasserstoffsäure (1.56 specifisches Gewicht) ist es dagegen beim Erwärmen löslich und beim Erkalten krystallisirt Triphenylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3PHJ$ in weissen Blättchen aus, die durch Wasser in die Componenten zerfallen. Das Triphenylphosphin bildet leicht eine Reihe schön krystallisirender Derivate.

Triphenylphosphoniumhydroxyd $(C_6H_5)_3P(OH)_2$.

Triphenylphosphin absorbirt unter Erwärmen Chlor, indem eine dicke, gelbe Flüssigkeit entsteht. Behandelt man dieselbe mit Wasser und verdünnter Natronlauge, so entsteht eine weisse, harte Masse, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol reines Triphenylphosphoniumhydroxyd giebt:

	Berechnet	Gefunden
C	72.97	72.96 pCt.
H	5.74	5.99 »

Die Verbindung bildet lange, dünne Prismen, schmilzt bei 148°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Von concentrirter Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure wird sie nicht gelöst oder verändert. Beim Erhitzen auf 100° verliert sie allmählich Wasser, jedoch nur $^2/_3$ der für die Bildung von Triphenylphosphinoxyd $(C_6H_5)_3PO$ berechneten Menge.

Triphenylphosphinsulfid $(C_6H_5)_3PS$. Schwefel und Triphenylphosphin vereinigen sich leicht, wenn beide im Verhältniss gleicher Moleküle in Schwefelkohlenstoff gelöst werden. Das beim Verdunsten hinterbleibende Sulfid bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol lebhaft glänzende, lange Nadeln, unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 150 bis 151°.

	Berechnet	Gefunden
S	10.88	10.94 pCt.

Triphenylmethylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_3PCH_3J$.

Jodmethyl und Triphenylphosphin vereinigen sich unter heftiger Reaction. Das erhaltene feste Produkt ist, aus Wasser umkrystallisirt oder in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, das reine Phosphoniumjodid.

	Berechnet	Gefunden
J	31.44	31.73 pCt.

Es bildet glasglänzende Blättchen, die bei 165—166° schmelzen. Eine ähnliche Verbindung geht das Triphenylphosphin auch mit Jodäthyl, jedoch erst beim Erwärmen ein.

Auch mit Methylenjodid und Aethylenbromid verbindet sich das Triphenylphosphin und zwar im Verhältniss von 2 Molekülen Phosphin zu 1 Molekül Jodid. Das Aethylenhexaphenyldiphosphoniumbromid $\begin{matrix} CH_2\cdots P(C_6H_5)_3 . Br \\ | \\ CH_2\cdots P(C_6H_5)_3 . Br \end{matrix}$ entsteht durch Auflösen des Triphenylphosphins in Aethylenbromid und Verdunsten des Ueberschusses des letzteren als farbloses Krystallpulver, das erst über 300° schmilzt. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Das in analoger Weise dargestellte Methylenhexaphenylphosphoniumjodid $CH_2 \begin{matrix} \cdots P(C_6H_5)_3 J \\ \cdots P(C_6H_5)_3 J \end{matrix}$ bildet kleine, glänzende Nädelchen, die sich bei 190° gelb färben und bei 230—231° unter Schwärzung schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
J	32.07	31.84 pCt.

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Triphenylphosphin eine Lösung von Quecksilberchlorid, so entsteht eine Doppelverbindung beider in weissen Blättchen.

Die Untersuchung analoger tertiärer Phosphine behalten wir uns vor.

Aachen, März 1882.

---

157. G. Kauffmann: Ueber β-Naphtolaldehyd.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Breslau.]

(Eingegangen am 20. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im letzten Januarhefte der Comptes rendus erschienene Abhandlung von Rousseau: »sur un alcool diatomique dérivé du β-naphtol« [1]) veranlasst mich schon jetzt zu folgender Mittheilung, um mir einen Theil meines Arbeitsfeldes abzugrenzen.

Ich hatte mir die Aufgabe gestellt, nach der von Reimer und Tiemann gefundenen Reaktion Naphtolaldehyde und deren Derivate darzustellen. Da die Versuche mit α-Naphtol zu wenig fassbaren Produkten, namentlich nicht zu dem gesuchten Aldehyde führten, so nahm ich das β-Naphtol in Angriff, aus welchem ich leicht vermittelst der Chloroformreaktion verschiedene Körper gewinnen konnte. Zur Darstellung des Aldehyds erwiesen sich folgende Reaktionsbedingungen

[1]) Comptes rendus XCIV, 133.

am geeignetsten. Je 40 g β-Naphtol werden mit 60 g Aetznatron in 250 g Wasser gelöst und in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade unter allmählichem Zufluss von 50—60 g Chloroform während mehrerer Stunden erwärmt. Das Reaktionsgemenge färbt sich zuerst dunkelblau, dann grün, braun und zuletzt gelb, indem sich eine schuppig krystallinische, wenig gefärbte Masse in grosser Menge abscheidet, welche aus mehreren Verbindungen besteht und sich an der Luft sehr rasch dunkelbraun färbt. Dieselbe wird auf einem Saugfilter mit warmem Wasser zur Entfernung von wenig unverändert gebliebenem β-Naphtolnatrium ausgewaschen, dann mit Salzsäure angesäuert und wieder abgesaugt. Das so gewonnene Produkt hält sich unverändert und besteht aus 3 verschiedenen Substanzen, unter denen sich ein Naphtolaldehyd befindet. Letzterer kann durch Destillation mit Wasserdampf sogleich rein erhalten werden, da er aber nur wenig flüchtig ist, wird er besser durch Lösungsmittel abgeschieden. In Alkohol ist er leicht löslich, kann aber dann nicht von dem zugleich gelösten schwarzbraunen Harze getrennt werden. Als bestes Lösungsmittel erwies sich Petroleumbenzin, welches das Harz fast völlig zurücklässt und neben dem Naphtolaldehyd noch eine zweite Substanz (γ) löst.

Der in Petroleumbenzin unlösliche Rückstand wird durch wiederholtes Kochen mit Alkohol von dem Harze befreit. Es hinterbleibt ein graues Pulver, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Aus heissem Anilin krystallisirte es beim Erkalten der Lösung in kleinen, bräunlichen Prismen, die bei 210° schmolzen. Die weitere Untersuchung dieser in grösster Menge aus dem β-Naphtol entstehenden Substanz (gegen 40 pCt.) wurde zurückgestellt. Sie ist identisch mit dem von Rousseau (l. c.) erhaltenen Körper, den er als einen »pseudo-alcool diatomique« bezeichnet.

Aus der Lösung in Petroleumbenzin krystallisirt beim Erkalten der Naphtolaldehyd aus, neben einer anderen Substanz (γ), welche beim Umkrystallisiren des Gemenges aus Alkohol sich zuerst abscheidet. Leichter gelingt die Trennung mittelst Natronlauge, in welcher die γ-Substanz ganz unlöslich ist. Letztere krystallisirt aus Aetheralkohol in feinen, glänzenden Nadeln, die bei 144° schmelzen. Da diese Substanz nur in geringer Menge erhalten wird, so steht ihre nähere Untersuchung noch aus.

Der von der γ-Substanz abgetrennte Naphtolaldehyd wurde zur völligen Reinigung mit Wasserdampf destillirt. Er ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt aus Alkohol und Aether in gut ausgebildeten, fast farblosen Prismen und schmilzt bei 76°. Die Analyse bestätigte die Formel $C_{10}H_6{<}^{OH}_{COH}$.

	Gefunden	Berechnet
C	77.2	76.7 pCt.
H	5.0	4.6 »

Durch Eisenchlorid werden die Lösungen des Naphtolaldehydes braun gefärbt. Fügt man zu der alkoholischen Lösung Silbernitrat und etwas Ammoniak, so wird beim Erhitzen unter Spiegelbildung Silber reducirt. In wässrigen Alkalien ist der Aldehyd leicht löslich. Aus der gesättigten heissen Lösung in Natronlauge scheidet sich beim Erkalten die Natriumverbindung $C_{10}H_6\begin{matrix}ONa\\COH\end{matrix}$ in gelben Blättchen aus, die sich in feuchtem Zustande an der Luft leicht bräunen. Bei der Analyse gaben 0.1428 g der über Schwefelsäure getrockneten Natriumverbindung 0.0488 g Na_2SO_4 oder 11.07 pCt. Natrium. Theoretisch berechnen sich für die angeführte Formel 11.86 pCt. Natrium.

Zur weiteren Charakterisirung des Aldehyds wurde zunächst seine Säure dargestellt. Oxydation mit Silberoxyd in alkoholischer Lösung (wobei Reduktion von Silber stattfindet) sowie mit Chromsäuremischung und Chamaeleonlösung führten nicht zum Ziele, vielleicht weil, wie später gefunden wurde, die Säure beim Kochen mit Wasser zersetzt wird. Auch beim Schmelzen mit Alkalien wurde anfangs nur β-Naphtol erhalten. Erst bei sehr vorsichtigem Schmelzen mit wenig Aetzkali (6 Theile) — wobei Wasserstoffentwicklung stattfindet — und unter Vermeidung jedes Kochens der Lösungen wurde die gewünschte Umsetzung erreicht. Die gelbbraune Schmelze wird in kaltem Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt. Der so erhaltene, weisse, voluminöse Niederschlag besteht aus einem Gemenge einer neuen Oxynaphtoësäure (Naphtolcarbonsäure) mit einem Dinaphtol und enthält ausserdem mehr oder weniger β-Naphtol. Zur Abtrennung der Säure wird der Niederschlag mit kalter Sodalösung digerirt, worin die Säure sich löst, während das Dinaphtol und das β-Naphtol zurückbleibt. Geringe Mengen von β-Naphtol lösen sich mit der Säure in Sodalösung und können durch wiederholtes Fällen mit Salzsäure und Lösen in Soda abgetrennt werden. Die aus der Lösung gefällte Säure wird dann aus Alkohol umkrystallisirt. Sie ist in starkem Alkohol sehr leicht löslich und daraus nur schwer krystallisirbar; aus verdünntem Alkohol scheidet sie sich beim Erkalten der Lösung in feinen, filzigen Nadeln aus. In Wasser ist sie sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei 150°, indem sie sich in Kohlensäure und β-Naphtol zersetzt. Die Analyse der Säure ergab Zahlen, welche die Formel $C_{10}H_6<\begin{matrix}CO_2H\\OH\end{matrix}$ bestätigen.

	Gefunden	Berechnet
C	70.45	70.21 pCt.
H	4.44	4.26 »

Die alkoholische Lösung der Naphtolcarbonsäure wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

Sehr bemerkenswerth ist ihr Verhalten beim Kochen mit Wasser, indem sie dadurch sehr leicht in Kohlensäure und β-Naphtol zerfällt. Zur genauen Constatirung dieser Thatsache wurde die Zersetzung quantitativ festgestellt. 0.3233 g der Säure gaben beim Kochen mit Wasser 0.0775 g Kohlensäure ab, das ist 23.9 pCt. Theoretisch berechnet sich der Verlust an Kohlensäure für $C_{10}H_6\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$ beim Uebergange in $C_{10}H_7OH$ auf 23.4 pCt.

Das Kalium- und Ammoniumsalz der Säure scheiden sich beim Verdunsten der Lösungen krystallinisch ab, bräunen sich aber leicht an der Luft. Aus der frisch bereiteten Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Silbernitrat das Silbersalz der Säure $C_{10}H_6(OH).CO_2Ag$ als weisser, amorpher Niederschlag gefällt; gefunden 36.5 pCt. Silber, berechnet 36.6 pCt. In gleicher Weise wurden durch Baryumchlorid und Bleiacetat die entsprechenden Salze der Säure gefällt.

Die so charakterisirte, aus β-Naphtol gewonnene Naphtolcarbonsäure ist nach den vorliegenden Angaben mit den zwei Carbonaphtolsäuren von Schäffer[1]) und den vier Oxynaphtoësäuren von Stumpf[2]) nur isomer, und scheint ein (β-β) Derivat des Naphtalins darzustellen.

Die neben der Naphtolcarbonsäure beim Schmelzen des Aldehydes entstehende, in Natriumcarbonat unlösliche Substanz (siehe oben) wurde durch Kochen mit Wasser von beigemengtem β-Naphtol befreit. Sie ist in Wasser fast unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in feinen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 195° schmelzen. Sie ist in Aetzalkalien leicht löslich, nicht aber in kohlensauren Alkalien und wird dadurch als ein Phenolkörper gekennzeichnet. Der Analyse zufolge ist sie ein Dinaphtol $C_{10}H_6.OH$
$\vdots$
$C_{10}H_6.OH$

	Gefunden	Berechnet
C	83.3	83.9 pCt.
H	5.5	4.9 »

Durch Eisenchlorid wird das Dinaphtol nicht gefärbt. Es ist isomer mit den von Dianin[3]) durch Einwirkung von Eisenchlorid auf die Naphtole erhaltenen zwei Dinaphtolen. Ueber eine weitere Untersuchung der durch ihren leichten Zerfall bemerkenswerthen β-Naphtolcarbonsäure und über Versuche zur Darstellung des sich vom β-Naphtolaldehyd ableitenden Cumarins hoffe ich bald berichten zu können.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 152, 279.
[2]) Ibid. 188, 1.
[3]) Diese Berichte VI, 1252.

158. P. Pastrovich: Notiz über künstlich gefärbte Rothweine.

(Eingegangen am 20. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach A. Facen[1]) werden echte Rothweine durch Versetzen mit einem gleichen Gewichte gröblich gepulvertem Braunstein und Stehenlassen unter öfterem Umschütteln im Verlauf von 1/4 Stunde entfärbt, während künstlich gefärbte Rothweine bei gleicher Behandlung nach dem Filtriren oder Absetzenlassen immer mehr oder weniger roth gefärbt erscheinen. Diese Angabe wurde jedoch schon von G. C. Wittstein[2]) angezweifelt, da nach ihm auch mit Malvenblüthen gefärbte Weine durch diese Operation eine gleiche Veränderung erleiden; endlich hat R. Stierlein[3]) diese Reaktion in einer Tabelle zur Erkennung der Farbstoffe des Rothweines mit angegeben, ohne dass aber hierbei wesentliche Unterschiede zwischen den einzelnen derselben ersichtlich sind. Dem entgegen habe ich gefunden, dass die Behandlung eines verdächtigen Rothweines mit Braunstein ein ganz geeignetes Mittel ist, um das Vorhandensein von Fuchsin mit Sicherheit nachzuweisen.

Die gewöhnlich zur Weinfärbung angewendeten Farbmaterialien, als Heidel- und Hollunderbeeren, Roth- und Blauholz, Cochenille und Orseille u. s. w. werden hiebei entfärbt, oder richtiger die Beerenfarbstoffe, Cochenille und echter Rothwein werden nahezu farblos, Wein mit Roth- oder Blauholz und Orseille geröthet erleidet eine Verfärbung in's Bräunlichgelb. Wird hingegen eine Fuchsinlösung oder mit Fuchsin versetzter Wein mit Braunstein geschüttelt, so tritt selbst beim Erhitzen keine Entfärbung der Flüssigkeit, ja nicht einmal eine Verminderung der Intensität der Färbung ein. Es gelingt auf diese Art auch in natürlichem Rothwein, welcher zur Erhöhung seiner Farbe mit Fuchsin versetzt wurde, letzteres mit Bestimmtheit nachzuweisen. Die Entfärbung der oben angeführten Farbstoffe wird wahrscheinlich durch einen Oxydationsvorgang bedingt, denn beim Versetzen der (entfärbten) Filtrate mit Zink und Schwefelsäure trat allmählich wieder Rothfärbung, wenn auch nur auf kurze Zeit ein. Um einen Beweis von der Empfindlichkeit dieser Reaktion zu geben, will ich noch anführen, dass es möglich war, in einer Weinprobe, welche 2 mg Fuchsin im Liter enthielt, dasselbe noch mit Sicherheit an der schön rosenrothen Färbung des Filtrates zu erkennen.

Graz, chem. technolog. Laboratorium der k. k. techn. Hochschule.

---

[1]) Fresenius, Zeitsch. f. anal. Chem., IX 121.
[2]) Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 18, 241.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 1875 (N. F.), Bd. 11, 470.

159. W. La Coste: Ueber die aus den Additionsprodukten von Chinolin und Halogenalkylen entstehenden Basen.

[Erwiderung.]

(Eingegangen am 22. März.)

Die von mir jüngst veröffentlichte Mittheilung »Ueber das Verhalten der Additionsprodukte von Chinolin und Halogenalkylen gegen Silberoxyd«[1]) hat Hrn. Claus zu einer Entgegnung[2]) veranlasst, deren eigenartiger Ton mir unverständlich ist. In sachlicher Hinsicht habe ich darauf Folgendes zu bemerken:

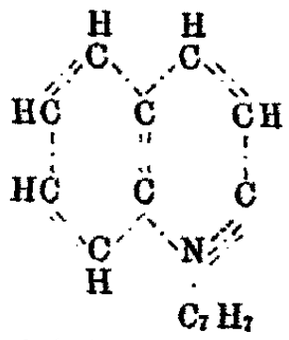
Hr. Claus macht mir den Vorwurf, ich hätte seine Arbeit ungenau citirt und ihm eine Ansicht untergeschoben, gegen die er in seinen Publikationen protestirt habe. Nun habe ich aber als Ansicht der HHrn. Claus und Himmelmann direkt nur angeführt, dass ihnen nach ihren Resultaten die übliche Auffassung des Chinolins zweifelhaft geworden sei, und diese Wiedergabe bezeichnet Hr. Claus selbst als völlig richtig und correkt. Dass dagegen das Benzylchinolin aus Chinolin durch Substitution von Benzyl an Stelle von Wasserstoff in der dem Stickstoff benachbarten Methingruppe hervorgegangen sei, habe ich nie als die Ansicht des Hrn. Claus ausgegeben.

Hr. Claus sagt weiter, dass er die Gründe, welche ihn zu der Behauptung veranlassen, »bei den Eigenschaften des Benzylchinolins könne an die Entstehung eines quaternären Ammoniumhydroxyds selbstverständlich nicht gedacht werden« in der Abscheidbarkeit dieser Base aus ihren Haloidverbindungen durch Alkalien und namentlich in ihrer Löslichkeit in Aether finde, in dem die quarternären Ammoniumhydroxyde unlöslich sind. Er fügt sogar hinzu, dass er es nicht für nöthig erachtet habe, diese Gründe »für den Leserkreis dieser Zeitschrift und der in ihr publicirten Arbeiten« näher anzugeben. Ich möchte mir doch erlauben Hrn. Claus darauf aufmerksam zu machen, dass es sich hier gar nicht um quarternäre Ammoniumverbindungen gewöhnlicher Art handelt. Bei einem quarternären Ammoniumhydroxyd sind mit einem Atom Stickstoff vier Kohlenstoffatome direkt verbunden, bei den fraglichen Chinolinderivaten würden dagegen nur drei Kohlenstoffatome mit dem Stickstoff vereinigt sein, darunter eines durch doppelte Bindung, welches zusammen mit einem einwerthig gebundenen einem Complex ringförmig gruppirter Kohlenstoffatome angehört. Ob eine Hydroxylverbindung von solch' eigenartiger Constitution in Aether löslich ist oder nicht, wird Hr. Claus sicherlich nicht a priori zu entscheiden vermögen.

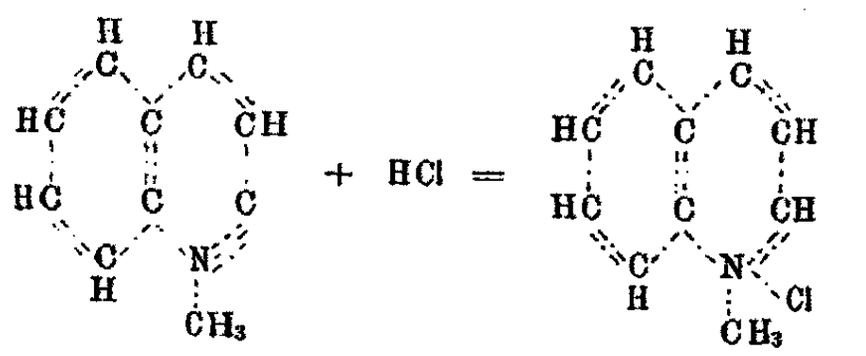
---

[1]) Diese Berichte XV, 186.
[2]) Diese Berichte XV, 475.

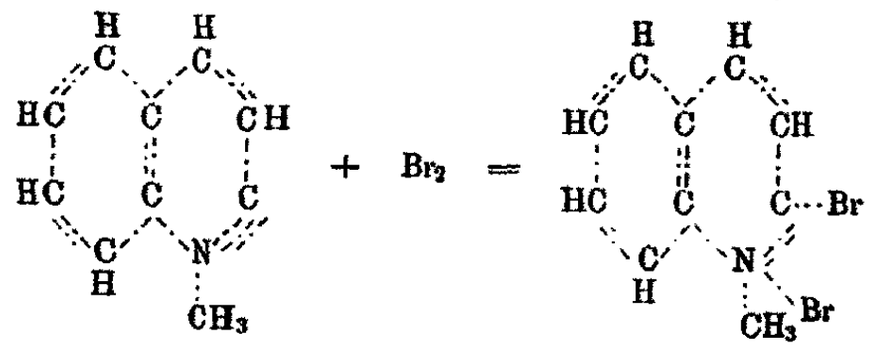
Das Schema:



welches nach der mit Vorbehalt gegebenen Ansicht des Hrn. Claus den Uebergang des Chinolinbenzylchlorids in Benzylchinolin [1]) in kürzester Form ausdrückt, habe ich, wie Hr. Claus anzugeben versäumt hat, desshalb als unwahrscheinlich bezeichnet, weil bei der von mir durchgeführten Einwirkung von Brom auf die Lösung der durch Silberoxyd aus Chinolinmethyljodid erhaltenen Base kein bromhaltiges Produkt entstand; soviel geht aus diesem, von Hrn. Claus als experimentell unfertig bezeichneten Theil meiner Arbeit doch wohl mit genügender Sicherheit hervor. Ein Bromsubstitutionsprodukt des Chinolinmethylbromids hätte aus einer Verbindung von der vorstehend angegebenen Constitution aber sicherlich entstehen müssen:



und



Die Bemerkung des Hrn. Claus, dass die durch dieses Schema ausgedrückte Hypothese nicht etwa — wie man aus meiner Arbeit schliessen könne — von mir herrühre, sondern von Hrn. Michael zuerst ausgesprochen sei, ist auch nicht ganz richtig, denn Hr. Michael

---

[1]) Hr. Claus führt als empirische Formel des Benzylchinolins $C_9H_6(C_7H_7)N$ an; aus seiner Abhandlung ist jedoch nicht zu ersehen, durch welche Versuche er dieselbe begründet und namentlich nicht, woraus er schliesst, dass der Körper sauerstofffrei sei.

sagt in seiner Abhandlung [1]): »Die Addition von Salzsäure zu dieser Verbindung (Benzylchinolin) kann, da der Stickstoff darin fünfwerthig ist, nur durch Auflösung einer der doppelten Bindungen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff geschehen, wobei das ursprüngliche Benzylchinolinchlorid [2]) zurückgebildet wird.« Von einer dreifachen Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, wie sie die von mir gegebene Formel verlangt, ist in der von Hrn. Michael als Anmerkung zu seiner Abhandlung gegebenen Hypothese nicht die Rede.

Hr. Claus fragt ferner, woraus ich geschlossen habe, dass die aus Chinolinmethyljodid entstehende Base eine stärkere sei, als Chinolin, und beantwortet sich in meinem Namen diese Frage dahin: »Offenbar daraus, dass ihre wässerige Lösung eine stärkere alkalische Reaktion zeigt!« Das scheint allerdings eine sehr vage Begründung zu sein, aber nur, weil Hr. Claus vergessen hat beizufügen, dass es in dem gleichen Satz, in dem ich auf die stark alkalische Reaktion der Methylbase hinwies, weiter heisst: — — »und dann absorbirt die Base Kohlensäure so lebhaft, wie ein quarternäres Ammoniumhydroxyd, während das Chinolin sich weder bei Gegenwart von Wasser noch in verdünnter alkoholischer Lösung mit Kohlensäure zu vereinigen vermag.« Diese Thatsache, welche ich als wesentlichste Stütze meiner Behauptung angeführt habe, hat Hr. Claus in diesem Sinne nicht angeführt.

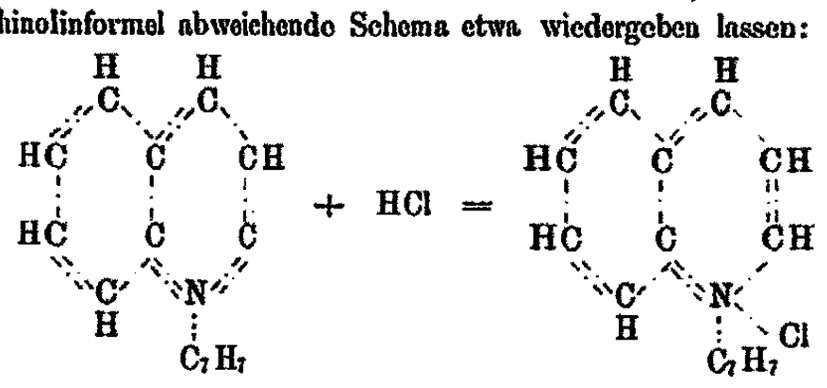
Wenn schliesslich Hr. Claus das von mir dargestellte Jodmethyladditionsprodukt der Chinolincarbonsäure als ein Gemisch aus freier Säure und ihrer Jodwasserstoffverbindung erklärt (beide Verbindungen unterscheiden sich im Jodgehalt um 2 pCt.!) so ist das ein Einwand, der ohne experimentelle Grundlage ohne jede Bedeutung ist, und »zur Beleuchtung des Werthes« fremder Arbeit wohl kaum dienen kann; ich werde übrigens die von mir ausgesprochenen Ansichten noch weiter experimentell zu begründen suchen.

Aachen, im März 1882.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2108.

[2]) Der Vorgang würde sich bei der Annahme von zwei Doppelbindungen zwischen Stickstoff und Kohlenstoff durch das nachstehende, von der gewöhnlichen Chinolinformel abweichende Schema etwa wiedergeben lassen:



160. C. L. Müller und G. Kircher: Ueber die Einwirkung von Blei- und Manganhyperoxyd auf Halogenmetalle bei Gegenwart von Essigsäure.

(Eingegangen am 27. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit wurde von G. Vortmann[1]) eine Methode zur Trennung der Halogene von einander veröffentlicht, welche sich auf das verschiedene Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide zu Mangan- und zu Bleihyperoxyd bei Gegenwart von Essigsäure gründet. Es sollen nämlich beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Essigsäure die Chloride nicht, die Bromide und Jodide unter Freiwerden der Halogene dagegen vollständig zersetzt werden, ferner soll Manganhyperoxyd bei Gegenwart von Essigsäure blos die Jodide zersetzen.

Eine Prüfung dieser Methode hat uns zu Resultaten geführt, die mit obigen Angaben zum Theil nicht übereinstimmen, und hat uns überzeugt, dass sich eine Trennung der Halogene auf solche Weise jedenfalls nicht bewerkstelligen lässt.

Was zunächst die Einwirkung von Bleihyperoxyd und Essigsäure auf Chloride betrifft, so fanden wir, dass beim Kochen eines solchen Gemenges reichlich Chlor neben Kohlensäure entweicht, mag die angewandte Essigsäure absolut oder 50- oder nur 10procentig sein. Nach sechsstündigem Kochen von 1 Theil Chlornatrium mit 10 Theilen Bleihyperoxyd und 20 Theilen 50procentiger Essigsäure am Rückflusskühler liess sich durch Silbernitrat nur noch $^2/_3$ des ursprünglich vorhandenen Chlors ausfällen. Diese Thatsache findet ihre einfache Erklärung darin, dass Essigsäure und Chlornatrium beim Erhitzen Chlorwasserstoff liefern, wie wir uns durch einen Versuch überzeugten. Das aus der Salzsäure durch das Bleihyperoxyd freigemachte Chlor scheint nun zunächst die Essigsäure in Monochloressigsäure überzuführen, und diese wird dann zum Theil unter Bildung von Chlorblei, Kohlensäure und freiem Chlor weiter oxydirt. Unsere Versuche zeigten, dass eine wässrige Lösung von Monochloressigsäure beim Erhitzen mit PbO_2 die genannten Produkte liefert, und dass die nach längerem Kochen von $NaCl, PbO_2$ und Essigsäure aus dem Gemenge abdestillirte Flüssigkeit eine ziemliche Menge Monochloressigsäure enthält.

Anders verläuft der Prozess, wenn man statt Bleihyperoxyd Manganhyperoxyd anwendet. Dabei wird zwar auch Chlornatrium zersetzt, aber es wird kein Chlor, sondern nur Kohlensäure entwickelt. Die auch in diesem Fall entstehende Chloressigsäure wird nämlich, wie Versuche mit reiner Monochloressigsäure bestätigten, von Manganhyperoxyd ohne Auftreten von freiem Chlor unter Bildung von Mangan-

[1]) Diese Berichte XIII, 325.

chlorür zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Es findet demnach hier ein Verlust von Chlor nicht statt. 1 Theil Chlornatrium mit 10 Theilen Manganhyperoxyd und 20 Theilen 50procentiger Essigsäure sechs Stunden gekocht, lieferte beim Fällen mit Silbernitrat eine dem angewandten Chlornatrium fast genau entsprechende Menge Chlorsilber; Chloressigsäure war nur spurenweise vorhanden.

Die Angabe, dass Bleihyperoxyd die Bromide und Jodide bei Gegenwart von Essigsäure zersetzt, können wir bestätigen, dagegen fanden wir, dass Manganhyperoxyd und Essigsäure nicht allein auf Jodide, sondern auch, entgegen der Behauptung Vortmann's, auf Bromide unter Freiwerden von Brom beim Erhitzen einwirkt.

Eine Trennung von Brom und Jod durch Manganhyperoxyd in essigsaurer Lösung ist daher ebenfalls nicht möglich. Doch ist auch die Trennung von Chlor und Brom durch Kochen der essigsauren Lösung der Halogenmetalle mit Manganhyperoxyd kaum ausführbar, da die Zersetzung der Bromide nur sehr langsam und unvollständig erfolgt.

Bezüglich der Einwirkung der beiden Hyperoxyde auf die Halogenalkalimetalle in »neutraler« Lösung sind wir, soweit es die Bromide betrifft, zu anderen Resultaten als Vortmann gelangt. Chloride werden nicht, Jodide und Bromide dagegen sowohl durch Blei- als durch Manganhyperoxyd zersetzt. Auch diese Zersetzungen verlaufen sehr langsam und das Brom lässt sich selbst nach tagelangem Kochen oder Destilliren des Gemenges im Wasserdampfstrom nicht vollständig austreiben.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.

---

161. K. Heumann: Die Nomenclatur complicirter Azoverbindungen.

(Eingegangen am 27. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Klärung der verwirrten und oft schwer verständlichen Bezeichnungsweise der Azokörper habe ich im vorletzen Jahre [1]) u. A. vorgeschlagen, bei unsymmetrisch constituirten Verbindungen die Bezeichnung — Azo — zwischen die Namen der durch die —N=N— Gruppe verbundenen Kohlenwasserstoffe zu setzen, also an dieselbe Stelle im Namen, welche der Azogruppe in der Formel zukommt. Diese Bezeichnungsweise, welche seither in verschiedenen Werken Anwendung gefunden hat, erleichtert das Verständniss in hohem Grad, da die

[1]) Diese Berichte XIII, 2024.

Namen völlig den Formeln nachgebildet sind. — Bei Verbindungen, welche zwei oder gar noch mehr Azogruppen enthalten, können die Namen — wie ich früher schon hervorhob — ganz in derselben Weise gebildet werden, und mitunter dürfte dieses Verfahren das einfachste Mittel sein das Verständniss zu ermöglichen, doch werden die Namen in hohem Grade schleppend.

Hr. Wallach schlug nun vor Kurzem[1]) vor, die Verbindungen, welche durch Combination von Diazokörpern mit Oxyazoverbindungen entstehen, und in welchen also am hydroxylirten Rest zwei Azogruppen gebunden sind, im Allgemeinen »Disazoverbindungen« zu nennen, und die durch Combination von diazotirten Azoverbindungen mit Phenolen entstehenden isomeren Körper als »secundäre Azoverbindungen« zu bezeichnen. Die aus Diazobenzol und Benzol-azo-Resorcin $C_6H_5N=NC_6H_3(OH)_2$ entstehende, zur ersteren Klasse gehörende Verbindung $C_6H_5N=NC_6H_2(OH)_2N=NC_6H_5$ nennt Hr. Wallach Azobenzolresorcinazobenzol und die aus Diazoazobenzol und Resorcin gebildete sogenannte secundäre Azoverbindung

$$C_6H_5N=NC_6H_4N=NC_6H_3(OH)_2$$

wird als Azoazobenzolresorcin bezeichnet.

Abgesehen davon, dass aller Voraussicht nach viele, vielleicht sämmtliche derartige Verbindungen, theils direkt, theils indirekt nach beiden Methoden darzustellen sind und also beiden Klassen zugerechnet werden müssten, glaube ich, dass sich die Namen derartiger complicirter Verbindungen nicht nur leichter verständlich und unzweideutiger, sondern auch einfacher gestalten, wenn man die von Hrn. Wallach gewählte Bezeichnung »Disazoverbindung« in etwas weiterem Sinne fasst und ganz allgemein als **Disazoverbindungen** alle Azokörper bezeichnet, welche einen **zwei Azogruppen** tragenden Kohlenwasserstoffrest enthalten. Statt jedoch die Bezeichnung »Disazoverbindung« nur als eine generelle gelten zu lassen, möchte ich vorschlagen, den Namen jeder einzelnen derartigen Verbindung in der Weise zu bilden, dass die Bezeichnung -disazo- hinter den Namen des 2 Azogruppen tragenden Kohlenwasserstoffrestes gesetzt wird, worauf dann die Namen der an die Azogruppen gebundenen weiteren Reste angereiht werden.

Statt Azobenzolresorcinazobenzol wird die Verbindung

$$C_6H_2(OH)_2\begin{matrix}N=NC_6H_5\\N=NC_6H_5\end{matrix}$$

also geradezu **Resorcin-disazo-benzol** genannt. Wir haben dann auch nicht mehr nöthig, die von Hrn. Wallach als Azoazobenzolresorcin bezeichnete isomere Verbindung

$$C_6H_5N=NC_6H_4N=NC_6H_3(OH)_2$$

---

[1]) Diese Berichte XV, 23.

zu einer besonderen Klasse sogenannter »secundärer Azoverbindungen« zu rechnen, denn jene Verbindung ist nichts Anderes als Benzol-disazo-benzolresorcin:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N=NC_6H_5\\N=NC_6H_3(OH)_2\end{matrix}.$$

Dass dieser Körper mit dem Resorcin-disazo-benzol isomer und nicht identisch ist, drückt der Name ganz unzweideutig aus. Wenn auch die Wallach'schen Bezeichnungen ein wenig an die jetzt übliche Bildungsweise jener Körper erinnern, so ist doch die Sicherheit aus dem Namen sofort mit grösster Bestimmtheit die Formel ableiten zu können, gewiss mehr werth, und aus der Formel ergeben sich die Bildungsweisen von selbst [1]).

Verbindungen mit zwei Azogruppen hat man auch manchmal Tetrazoverbindungen genannt (freilich wurde der Körper

$$\begin{matrix}C_6H_4N=NNO_3\\\vdots\\C_6H_4N=NNO_3\end{matrix}$$

ebenfalls als salpetersaures Tetrazodiphenyl (statt Bidiazodiphenyl) bezeichnet), aber da die Verbindung $C_6H_5N=NC_6H_5$ Azobenzol und nicht Diazobenzol genannt wird und nur bei den zwei Azogruppen enthaltenden Azoverbindungen eine Verwechselung mit den leicht zersetzbaren Diazokörpern zu vermeiden ist, so erscheint die gewählte Bezeichnung »Disazo-« völlig genügend und weniger inconsequent.

Die oben gegebene Regel für die Namenbildung bei Disazokörpern erlaubt gar manche Verbindungen mit Namen zu belegen, welche der chemischen Natur der Körper weit besser entsprechen als die seither gebräuchlichen. So erhält z. B. der erste Repräsentant complicirter Azoverbindungen, der von Griess Phenolbidiazobenzol genannte Körper $C_6H_3(OH)<\begin{matrix}N=NC_6H_5\\N=NC_6H_5\end{matrix}$, seiner Constitution gemäss den Namen Phenol-disazo-benzol und die von Weselsky und Benedikt Azobenzolphloroglucin genannte Verbindung

$$\begin{matrix}C_6H_5N=N\\C_6H_5N=N\end{matrix}>C_6H(OH)_3$$

ist unzweideutiger als Phloroglucin-disazo-benzol zu bezeichnen.

Sollten uns endlich Verbindungen mit noch längeren Formeln bevorstehen, so lässt die vorgeschlagene Bezeichnungsweise auch dann nicht im Stich, obwohl in manchen Fällen die Aneinanderreihung der

[1]) Diese Bezeichnungsweise erlaubt auch die Reihenfolge der eingeführten Kohlenwasserstoffreste im Namen erkennbar zu machen und z. B., wenn Hr. Wallach es nöthig findet, zwischen Resorcin-disazo-benzolnaphtalin und Resorcin-disazo-naphtalinbenzol zu unterscheiden, je nachdem zuerst ein Benzolrest oder ein Naphtalinrest mit dem Resorcin combinirt wurde.

Componenten, durch das Wort -azo- getrennt, zweckmässiger sein kann. Eine Verbindung von der Formel

$$C_6H_5N_2\,C_6H_4N_2\,C_6H_4N_2\,C_6H_3(OH)_2$$

könnte z. B. als Azobenzol-disazo-benzolresorcin,

$$\begin{matrix} C_6H_4N=NC_6H_5 \\ N \\ \| \\ N \\ C_6H_4N=NC_6H_3(OH)_2 \end{matrix}$$

bezeichnet werden und die Verbindung

$$C_6H_5N=NC_6H(OH)_2\begin{matrix}<N=NC_6H_5 \\ N=NC_6H_5\end{matrix}$$

hätte den Namen Resorcintrisazobenzol zu erhalten, da hier 3 Azogruppen an denselben Kohlenwasserstoffrest gebunden sind.

Mein Vorschlag geht also dahin: Azokörper, in welchen zwei Azogruppen an den nämlichen Kohlenwasserstoffrest gebunden sind, werden als Disazoverbindungen bezeichnet. Zur Namenbildung setzt man hinter den Namen des zwei Azogruppen tragenden Kohlenwasserstoffrestes die Bezeichnung -disazo- und reiht hieran die Namen der an die Azogruppen gebundenen übrigen Reste, z. B. Resorcin-disazo-benzol, Benzol-disazo-benzolresorcin.

Zürich, chem.-techn. Laborat. des Polytechnikums.

---

162. E. Jahns: Ueber das Vorkommen von Carvacrol im ätherischen Oel von Satureja hortensis.

(Eingegangen am 28. März.)

Das im Handel unter dem Namen Pfefferkrautöl bekannte ätherische Oel von *Satureja hortensis* ist bis jetzt noch nicht Gegenstand einer chemischen Untersuchung gewesen. Seine Aehnlichkeit mit den ätherischen Oelen der nahe verwandten Gattungen Thymus und Origanum, sowie die Wahrnehmung, dass es mit Eisenchlorid eine Phenolreaktion gab, liess auf das Vorhandensein gleicher oder ähnlicher Bestandtheile, wie sie in den Oelen der genannten Labiaten nachzuweisen sind, schliessen und eine nähere Prüfung in dieser Richtung nicht ohne Interesse erscheinen.

Das zur Untersuchung verwandte, zuverlässig reine Satureja-Oel verdanke ich der Gefälligkeit der HHrn. Dr. Weppen und Lüders in Blankenburg a/Harz, die dasselbe auf meinen Wunsch im vorigen Herbst darstellten. Es musste hierzu trockenes Kraut verwandt werden, da frisches nicht in genügender Menge zu beschaffen war.

Das Oel war gelb, dünnflüssig, von aromatischem, thymianähnlichem Geruch und hatte das specifische Gewicht 0.898 bei 15°. Es war sehr schwach links drehend, beobachtet wurde $\alpha_D = -0.62°$. Brechungsindex für D bei 15° = 1.493. Die Lösung in Alkohol wurde durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Durch mehrmaliges Ausschütteln des Oeles mit erneuten Mengen 10procentiger Natronlauge wurden ihm die vorhandenen Phenole entzogen. Die vereinigten, von den aufschwimmenden Kohlenwasserstoffen getrennten alkalischen Flüssigkeiten enthielten noch einen kleinen Antheil desselben gelöst, das sich durch Verdünnen mit dem mehrfachen Volumen warmen Wassers abscheiden liess. Völlige Klärung der wässerigen Flüssigkeit war schliesslich durch Filtration durch ein genässtes Filter von Filzpapier zu erreichen. Beim Ansäuern mit Salzsäure schieden sich die Phenole als ein braunes Oel ab, dessen Zerlegung in zwei Bestandtheile auf dieselbe, eine scharfe Trennung ermöglichende Weise bewirkt werden konnte, die sich bei der Untersuchung des Origanum- und Serpyllumöles als zweckmässig erwiesen hatte. Das Phenolgemenge wurde in der etwa gleichen Menge 15procentiger Natronlauge gelöst und diese alkalische Flüssigkeit so oft mit Aether ausgeschüttelt, als dieser noch etwas aufnahm. Das eine, in überwiegender Menge vorhandene Phenol, welches sich bei der weiteren Untersuchung als identisch mit Carvacrol erwies, ging hierbei vollständig in den Aether über, während das andere ebenso vollständig von der Natronlauge zurückgehalten ward. Beim Ansäuern schied sich das letztere in röthlichen Tropfen ab; in Alkohol gelöst gab es mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaktion. Das Carvacrol war nach dem Abdestilliren des Aethers durch Rektification, bei welcher der zuerst übergehende, in stark verdünnter Natronlauge nicht völlig klar lösliche Antheil beseitigt wurde, leicht rein zu erhalten.

Der Gehalt des Saturejaöles an Carvacrol betrug 30 pCt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}O$
C	79.82	80.0 pCt.
H	9.29	9.33 »

Die Eigenschaften stimmten genau mit denjenigen überein, welche ich an dem Carvacrol aus Origanumöl beobachtet hatte. Siedepunkt = 232—233° (236—237° corr.), specifisches Gewicht bei 15° = 0.981, Brechungsindex für D = 1.525, der Schmelzpunkt des bei — 10° erstarrten Carvacrols lag bei + 0.5 bis + 1°. In Alkohol gelöst, wurde es auf Zusatz von Eisenchlorid grün gefärbt. Es ist auf diese charakteristische Carvacrolreaktion bereits mehrfach[1]) aufmerksam gemacht worden, doch glaube ich dieselbe hier nochmals hervorheben

[1]) Diese Berichte IX, 469; Arch. d. Pharm. 215, 4; ebendas. 216, 279.

zu sollen, weil sich in einigen der neuesten Handbücher (z. B. Beilstein, Handb. d. org. Chemie S. 1050) die unrichtige Angabe findet, dass Carvacrol durch Eisenchlorid nicht gefärbt werde. Zur weiteren Feststellung der Identität des vorliegenden Phenols mit dem Carvacrol wurde die Sulfosäure und aus dieser das Baryumsalz dargestellt, das folgende analytischen Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{13}O, SO_3)_2Ba + 5H_2O$
Ba	19.9	20.0 pCt.
$4H_2O$	10.42	10.51 »
		(nach d. Verlust von $4H_2O$ bei 80—90°)
Ba	22.21	22.34 pCt.,

ferner wurde das Phosphat (Schmp. 71.5—72°) und Chlorcymol dargestellt und letzteres in Chlorparatoluylsäure (Schmp. 194—195°) übergeführt. Durch diese Versuche wurde zugleich festgestellt, dass das Phenol ein einheitlicher Körper war und kein anderes isomeres Phenol beigemengt enthielt.

Das zweite, mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaktion gebende Phenol wurde nur in sehr geringer Menge (etwa 0.1 pCt. des Oeles) erhalten, so dass auf eine nähere Untersuchung verzichtet werden musste. Es scheint nahezu denselben Siedepunkt wie das Carvacrol zu besitzen, sein Phosphat krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 69°.

Der von der Natronlauge nicht angegriffene Theil des Saturejaöles erwies sich als ein Gemenge von Cymol mit einem Terpen. Dieses Gemenge, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Destillation unterworfen, begann bei 173° zu sieden; bis zu 180° gingen nahe an 40 pCt. über, zwischen 180 und 190° etwa 50 pCt., darüber hinaus wurden bei schnellerem Steigen des Thermometers noch 4 pCt. eines gelblichen Destillates erhalten, als Rückstand blieb eine braune, theerige Masse (etwa 6 pCt.). Durch oft wiederholte, fraktionirte Destillation wurden im Wesentlichen zwei Fraktionen von constantem Siedepunkt erhalten; die eine destillirte bei 173—175°, die andere bei 178—180°.

Die Fraktion 173—175° erwies sich als Cymol.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}$
C	89.13	89.55 pCt.
H	10.34	10.45 »

Von erwärmter rauchender Schwefelsäure wurde dieses Cymol fast vollständig aufgenommen, das Baryumsalz der gebildeten Sulfosäure krystallisirte in der bekannten Form des cymolsulfosauren Baryums und enthielt 3 Moleküle Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{13}, SO_3)_2Ba + 3H_2O$
H_2O	8.75	8.75 pCt.
Ba	24.09	24.33 » (H_2O frei)

Das bei 178—180° siedende Terpen gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{16}$
C	88.31	88.24 pCt.
H	11.47	11.76 »

Das specifische Gewicht betrug bei 15° = 0.855, der Brechungsindex wurde = 1.481 gefunden, Polarisation $\alpha_D = -0.2°$. Ebenfalls der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechend wurde die geringere Menge der bis 190° siedenden Fraktionen zusammengesetzt gefunden.

Das untersuchte Oel bestand demnach (in runden Zahlen) aus:

30 pCt. Carvacrol,
20 » Cymol,
50 » eines Terpens (Siedepunkt 178—180°),

nebst Spuren des erwähnten eisenbläuenden Phenols.

Käufliches, aus Südfrankreich stammendes Saturejaöl enthielt ungefähr 10 pCt. Carvacrol und etwa 0.8 pCt. jenes anderen Phenols. Ausserdem wurden Cymol, ein Terpen und ein nicht phenolartiger, sauerstoffhaltiger Bestandtheil nachgewiesen. Wie manche Origanumöle färbte sich das rohe Oel, in Alkohol gelöst, mit Eisenchlorid violett.

Der bemerkenswertheste Bestandtheil des Saturejaöles ist das Carvacrol, welches bis jetzt nur in wenigen ätherischen Oelen nachgewiesen ist, stets begleitet von einem eine violette Eisenreaktion gebenden Phenol. Sehr reichlich (50—80 pCt.) findet es sich in den Origanumölen[1]), welche unter dem Namen Spanisch-Hopfenöl oder Cretisch-Dostenöl in den Handel gelangen. Sie geben das geeignetste Material ab, Carvacrol in beliebigen Mengen vollkommen rein zu gewinnen. Nur in geringen Mengen kommt es, zugleich mit Thymol, im Oele von *Thymus Serpyllum*[2]) vor. P. Febve[3]), der dieses Oel später gleichfalls untersuchte, die eben citirte Mittheilung aber nicht gekannt zu haben scheint, hält irrthümlicherweise dieses Phenolgemenge für einen einheitlichen Körper. Voraussichtlich dürfte Carvacrol (oder Thymol) auch in der einen oder anderen Art der Gattung Calaminthe anzutreffen sein, welche derselben Gruppe der Labiaten (Satureineen) angehört, zu der die Genera Thymus, Origanum und Satureja gerechnet werden.

Göttingen, 20. März 1882.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 215, 1.
[2]) Arch. d. Pharm. 216, 277.
[3]) Compt. rend. 92, 1290.

163. Ad. Claus und E. Istel: Ueber Tetrabromchinolin und Dijodchinolin.

[Mitgetheilt von Ad. Claus. Eingegangen am 28. März.]

Unsere unter den verschiedensten Umständen ausgeführten Versuche, ein Additionsprodukt des Chinolins mit Brom — wie deren vermuthungsweise schon öfters in der chemischen Literatur erwähnt worden — darzustellen, haben leider alle zu keinem positiven Resultate geführt; dass solche Produkte in der That unter verschiedenen Umständen entstehen, darüber hegen auch wir keinen Zweifel. Allein dieselben in isolirter Form zur Untersuchung zu bringen, das scheint nach Allem mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft zu sein. Bei unseren Versuchen, die Einwirkung der Halogene in Schwefelkohlenstofflösung auszuführen, sind wir zu zwei neuen Produkten gelangt, die in Folgendem kurz beschrieben werden sollen.

Wird Chinolin in Schwefelkohlenstoff gelöst und eine Lösung von Brom in ziemlich viel Schwefelkohlenstoff langsam zugetropft, so verläuft die Reaktion ganz ruhig, ohne dass eine Ausscheidung stattfindet: Und zwar scheint dabei von dem Chinolin bedeutend mehr als das gleiche Gewicht Brom aufgenommen zu werden. Bleibt die Lösung ruhig stehen, so beginnt nach einiger Zeit eine harzartige Masse in immer mehr zunehmender Menge sich auszuscheiden, die im wesentlichen aus bromwasserstoffsaurem Chinolin und einem braunen, in Wasser unlöslichen Harze besteht. Dampft man die Schwefelkohlenstofflösung direkt nach dem Eintragen des Broms ein, so hinterbleibt eine zähe, rothbraune Masse, in welcher sich in der Regel schön ausgebildete, glänzende, schwach gelbliche Krystalle erkennen lassen. Dieser Rückstand ist ein Gemenge von bromwasserstoffsaurem Chinolin, dem oben erwähnten Harze und der krystallisirenden Verbindung, die sich bei den Analysen als ein Tetrabromchinolin herausgestellt hat.

Zur Reindarstellung kann man das Chinolinsalz zuerst durch Wasser entfernen und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren der in Wasser nicht löslichen Masse aus Alkohol das Harz wegschaffen, welches in den Mutterlaugen gelöst bleibt; oder man kann den Rückstand mit Aether oder Schwefelkohlenstoff extrahiren und die von diesem Lösungsmittel aufgenommenen Substanzen durch Umkrystallisiren oder auch durch vorsichtiges Sublimiren trennen.

Das auf die eine oder andere Weise gereinigte Tetrabromchinolin krystallisirt aus gewöhnlichem Alkohol in farblosen, prachtvoll seideglänzenden, oft mehrere Zoll langen dünnen Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in kürzeren, dicken, immer gelblich erscheinenden Säulen.

Die Krystalle schmelzen constant bei 119° C. (uncorr.) und sublimiren unzersetzt zu schönen, farblosen Nadeln von demselben Schmelzpunkt.

Die Verbindung ist in Wasser, wie in wässrigen Säuren auch beim Kochen unlöslich und scheint keine Spur von basischen Eigenschaften mehr zu besitzen, da ihre ätherisch-alkoholische Lösung auf Zusatz von Platinchloridlösung kein Doppelsalz entstehen lässt. In concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure löst sie sich beim Erwärmen in reichlicher Menge und zwar in ersterer mit rother Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt aus beiden Lösungen der unveränderte Körper vom Schmelzpunkt 119° C. wieder aus. Mit concentrirten, wässrigen oder alkoholischen Alkalilösungen kann das Tetrabromchinolin gekocht, ja selbst im geschlossenen Rohr auf 180° C. erhitzt werden, ohne dass ihm Brom entzogen wird.

Durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird hingegen ein Theil des Broms mit Leichtigkeit schon in der Kälte entzogen und es ensteht dabei als Hauptprodukt in vorwiegender Menge eine neue bromhaltige Verbindung mit basischen Eigenschaften, die weiter unter beschrieben werden soll.

Bei der Analyse wurde gefunden:

C	23.97	23.99 pCt.
H	1.05	1.23 »
Br	71.79	— »

während für die Formel $C_9H_3Br_4N$ sich berechnet:

C = 24.26 pCt. — H = 0.67 pCt. — Br = 71.93 pCt.,

für die Formel $C_9H_7Br_4N$:

C = 24.16 pCt. — H = 1.1 pCt. — Br = 71.6 pCt.

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, können die Analysen nicht entscheiden, ob die von uns erhaltene Verbindung als vierfach bromirtes Chinolin oder als das Additionsprodukt von zweifach bromirtem Chinolin mit zwei Atomen Brom aufzufassen ist. Und ebenso führten unsere Versuche durch quantitative Bestimmung des bei der Einwirkung von Brom entstehenden bromwasserstoffsauren Chinolins einerseits und des Tetrabromides andererseits zu einer Entscheidung zu gelangen, zu keinem Resultat.

Es entstehen nämlich bei der beschriebenen Reaktion so grosse Mengen des verharzten Produktes und so geringe Mengen der gewünschten Bromverbindung (höchstens 2.5 g aus 10.0 g Chinolin), dass man aus dem Verhältnisse des letzteren zu der Menge des gebildeten bromwasserstoffsauren Chinolins keinen Schluss auf den Verlauf der Reaktion ziehen kann.[1]) Die beschriebenen Eigenschaften, namentlich

[1]) Beim glatten Verlauf der Reaktion hätten nämlich auf ein Molekül des vierfach substituirten Bromproduktes vier Moleküle, auf ein Molekül des zweifach bromirten Dibromadditionsproduktes nur zwei Moleküle bromwasserstoffsaures Chinolin gebildet werden müssen: Das heisst im ersten Fall das doppelte, im zweiten Fall das gleiche Gewicht unseres Tetrabromchinolins. In allen Fällen wurde aber das vierfache Gewicht an bromwasserstoffsaurem Chinolin erhalten.

die Festigkeit, mit welcher das Brom gebunden ist, lassen aber wohl keinen Zweifel, dass von einem Additionsprodukte nicht die Rede sein kann.

Beim Kochen des Tetrabromchinolins mit rauchender Salpetersäure tritt eine lebhafte Reaktion ein unter Entwicklung von stark bromhaltigen, rothen Dämpfen: Wird nach Beendigung dieser Gasentwicklung die Reaktionsmasse in kaltes Wasser gegossen, so erhält man eine klumpige Ausscheidung eines rothen, flockigen Körpers, der in Alkohol, Aether, Petroleumäther u. s. w. löslich ist, aus diesen Lösungen bisher aber nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden konnte. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt er, ohne zu schmelzen, bei etwa 264—266° C. zu kleinen, hellgelben Krystallblättchen, die beim raschen Erhitzen oder in die Flamme gebracht lebhaft verpuffen. Die nähere Untersuchung dieser Verbindung — voraussichtlich Nitroverbindung — muss noch vorbehalten bleiben.

Trägt man in eine alkoholische Lösung des $C_9H_3Br_4N$ Natriumamalgam ein, so giebt sich der Beginn der Reaktion dadurch zu erkennen, dass die Flüssigkeit eine rothe Färbung annimmt, die allerdings bei fortgesetztem Eintragen von Natriumamalgam zeitweise wieder verschwindet, jedesmal aber, wenn das Natriumamalgam verbraucht ist, wieder hervortritt. Wird, nachdem ein grosser Ueberschuss von Natriumamalgam zugesetzt war, die Lösung durch Eindunsten zum grössten Theil vom Alkohol befreit, so scheidet sich ein ölförmiger Körper von nicht unangenehmem, aromatischem Geruche, der jedoch nicht im Entferntesten an den von Chinolin erinnert, ab, und unterwirft man die eingedampfte Masse der Destillation mit Wasserdämpfen, so geht mit denselben der grösste Theil des Produktes in Form eines gelben am Licht sich roth färbenden Oeles über, während geringe Mengen einer dunkelgefärbten, flockigen Substanz in dem Destillationsrückstand zurückbleiben.

In dieser rückständigen wässrigen Lösung lässt sich nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbersalpeter leicht Brom in beträchtlicher Menge nachweisen. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel wurde in Aether aufgenommen, und die Lösung lieferte nun beim langsamen Eindunsten schöne, tafelförmige, fast farblose Krystalle, die sich am Lichte schnell röthen und den constanten Schmelzpunkt 65—66° C. (uncorr.) zeigen. Auch ohne dass das Oel in Aether gelöst wurde, geht es allmählich in den festen, krystallinischen Zustand über. Diese neue Substanz, die in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich, dagegen in Wasser unlöslich, aber mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wird von verdünnten wässrigen Säuren leicht aufgenommen, und dokumentirt sich so als ein basischer Körper, der leicht krystallisirende Salze liefert. Mit salpetriger Säure liefert derselbe ein Nitrosoprodukt, welches die

Liebermann'sche Nitrosaminreaktion zeigt, und demnach dürfte er als eine secundäre Aminbase anzusprechen sein. Wie vorläufige Brombestimmungen ergeben haben, enthält die Base zwei Atome Brom, und zwar entspricht sie der Formel eines zweifachgebromten Tetrahydrochinolins.

Gefunden wurden: 55.62 pCt. und 55.01 pCt. Brom.

Die Formel $C_9H_9Br_2N$ verlangt: 54.98 pCt. Brom.

Das schwefelsaure Salz dieser Base wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung mit einigen Tropfen Schwefelsäurehydrat versetzt. Es scheidet sich in Form weisser Blättchen aus und zersetzt sich ohne vorher zu schmelzen bei 246° C. (uncorr.) Eine Bestimmung als schwefelsaurer Baryt liess 8.65 pCt. Schwefel finden, während die Formel des sauren Salzes $C_9H_9Br_2N, H_2SO_4$ 8.22 pCt. Schwefel verlangt.

Das oxalsaure Salz, aus der alkoholischen Lösung der Base durch Versetzen mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure dargestellt, wird ebenfalls in tafelförmigen, farblosen Krystallen erhalten, die sich schnell roth färben und bei 171° C. (uncorr.) unzersetzt schmelzen.

Das salpetersaure Salz krystallisirt in röthlich gefärbten, säulenförmigen Krystallen, die bei 189° C. (uncorr.) schmelzen.

Das salzsaure Salz endlich, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base dargestellt, bildet beim Umkrystallisiren aus Wasser Aggregate von röthlich gefärbten, sternförmig gruppirten Nädelchen, die bei 74—75° C. (uncorr.) schmelzen.

Auf Zusatz von Platinchlorid liefert dieses Salz oder die einfache salzsaure Auflösung der Base das krystallinisch sich ausscheidende, hellgelbe Doppelsalz von der Formel

$$(C_9H_9Br_2N \,.\, HCl)_2 \,.\, PtCl_4 + 2H_2O.$$

Beim Kochen mit Wasser wird dasselbe zersetzt, verliert aber beim Trockenen auf 110° C. sein Krystallwasser, ohne eine weitere Veränderung zu erleiden. Beim Erhitzen auf 166° C. erfolgt Zersetzung.

Aus der über Schwefelsäure getrockneten Doppelverbindung wurden beim Trocknen auf 110° C.

3.17 pCt. Krystallwasser

erhalten, während die oben angegebene Formel

3.4 pCt. Wasser

verlangt.

Beim Abglühen hinterliess das getrocknete Platindoppelsalz

19.04 pCt. — 19.08 pCt. — 18.5 pCt. Platin,

berechnet: 19.71 pCt. Platin.

Behandelt man eine Schwefelkohlenstofflösung von Chinolin mit einer solchen von Jod (gleiche Moleküle Chinolin und Jod), so verschwindet die dunkle Jodfarbe unter schwacher Erwärmung und aus der gelbrothen Lösung krystallisirt, ohne dass sich Jodwasserstoff oder ein jodwasserstoffsaures Salz bildete, eine neue Verbindung in dunkelgrünen, prachtvollen, metallisch glänzenden Krystallnadeln heraus. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig und wird am Besten durch Umkrystallisiren aus dem letzten Lösungsmittel gereinigt. Die Krystalle schmelzen scharf bei 90° C. (uncorr.) und werden auch erhalten, wenn man Jod allmählich in Form von Dampf auf Chinolin zur Einwirkung bringt.

Die Verbindung ist offenbar, da beim Behandeln der einen oder anderen Reaktionsmasse mit Wasser niemals ein jodwasserstoffsaures Salz erhalten werden konnte, ein Additionsprodukt von zwei Atomen Jod zu einem Molekül Chinolin, entsprechend der Formel $C_9H_7J_2N$.

Erhalten wurde bei den Analysen:

C = 28.19 pCt. — H = 2.23 pCt. — J = 66.31 pCt.,

während sich berechnet:

C = 28.34 pCt. — H = 1.82 pCt. — J = 65.96 pCt.

Das Dijodid löst sich auch in verdünnten Säuren auf und die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelblich braunen Niederschlag.

Allein weder die einfachen Salze, noch die Platindoppelverbindung konnte bis jetzt in zur Analyse geeigneter Form erhalten werden.

Durch Behandeln mit Natriumamalgam wird das Jod vollständig entzogen — bei einem quantitativ ausgeführten Versuche konnte 59.3 pCt. Jod, als in Jodnatrium übergeführt, nachgewiesen werden — und man erhält ein braunes, mit Wasser nicht übergehendes Harz von basischen Eigenschaften, das bis jetzt nicht in krystallinische Form gebracht werden konnte, aber ein schönes, gelbes Platinsalz liefert.

Diese Verbindung, deren eingehende Untersuchung uns eben beschäftigt, besitzt grosse Aehnlichkeit mit dem kürzlich von Claus und du Menil[1]) beschriebenen Dichinolin.

Schwefelkohlenstoff scheint auf Chinolin nur äusserst schwierig oder garnicht einzuwirken. Wir haben die Einwirkung im geschlossenen Rohr bis auf eine Temperatur von 250° C. getrieben, ohne eine wesentliche Veränderung des Chinolins nachweisen zu können. Allerdings war in den erkalteten Röhren Druck und starker Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrzunehmen.

Wird Schwefel mit Chinolin im geschlossenen Rohr auf höhere Temperaturen erhitzt, so scheint bei einer Temperatur über 200° C. eine lebhafte Umsetzung zu erfolgen. Nach dem Erkalten zeigen die

[1]) Diese Berichte XIV, 1939.

Röhren sehr starken Druck und es entweichen Ströme von Schwefelwasserstoffgas. Das Chinolin ist fast vollständig in eine voluminöse, kupferbraune Masse verwandelt, die sehr stark nach Schwefelwasserstoff riecht und an der Luft sich rasch dunkel färbt. Dieselbe ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w., unlöslich in Wasser; sie wird auch von verdünnten Säuren zu einer röthlichen Lösung aufgenommen, und aus der salzsauren Lösung lässt sich ein schönes, hochrothes Platindoppelsalz erhalten. — Auch die eingehende Verfolgung dieses Gegenstandes behalten wir uns vor.

Freiburg, den 25. März 1882.

---

164. Eug. Lellmann: Zur Kenntniss des Diphenylamins und des Paraditolylamins.

[Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. zu Göttingen.]

(Eingegangen am 28. März.)

Bekanntlich liefern die Anilide und vorzüglich das Benzanilid bei der Nitrirung wesentlich Ortho- und Paranitroderivate, während Paratoluide nur Orthonitroverbindungen geben. Ich habe das Verhalten der aromatischen Imidbasen, des Diphenylamins und des Paraditolylamins in dieser Hinsicht untersucht und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Das Benzoylderivat des Diphenylamins $C_6H_5CON(C_6H_5)_2$ liefert je nach der Stärke der Nitrirung eine Mono- und zwei Dinitroverbindungen, und zwar entsteht im ersten Fall Benzoylparamononitrodiphenylamin und im zweiten Benzoylorthodinitrodiphenylamin und Benzoylparadinitrodiphenylamin. Sieht man das Benzoyldiphenylamin als ein Benzanilid an, in welchem der Wasserstoff der Amidgruppe durch einen Phenylrest ersetzt ist, so ergiebt sich, dass letzterer den Charakter der Verbindung so verändert, dass sich bei der Einführung einer Nitrogruppe nur das Paraderivat bildet, während bei stärkerer Nitrirung Isomeriefälle auftreten, indem Diortho- und Diparanitroverbindungen entstehen. Dagegen wurde bei der Einführung von zwei Bromatomen in das Benzoyldiphenylamin das Auftreten isomerer Verbindungen nicht beobachtet. Beim Nitriren von Benzoylparaditolylamin wurden, wie vorauszusehen war, nur Orthonitroverbindungen gebildet.

Die Versuche finden sich im Nachstehenden beschrieben.

Benzoylmononitrodiphenylamin, $C_6H_5CONC_6H_5 . C_6H_4NO_2$.

Benzoyldiphenylamin, welches durch Einwirkung gleicher Moleküle Benzoylchlorid und Diphenylamin erhalten war, löst sich in mässig starker rauchender Salpetersäure unter Bildung eines Mono-

nitroproduktes, welches sich bei Wasserzusatz flockig abscheidet. Da jedoch je nach der Concentration der Säure oft ein Theil des eingetragenen Produktes gar nicht oder zu stark nitrirt wird, so empfiehlt es sich, folgende Methode einzuschlagen, welche das Benzoylmononitrodiphenylamin sehr glatt liefert.

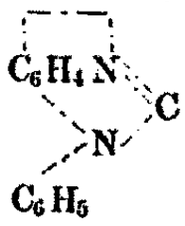
Zu einer Lösung von 10 g Benzoyldiphenylamin in 100 g Eisessig lässt man tropfenweise unter gutem Umschütteln 50 g rauchende Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.53 fliessen; da bei der Vermischung der beiden Flüssigkeiten sich viel Wärme entwickelt, so muss gekühlt werden. Nachdem die angegebene Menge Salpetersäure hinzugefügt ist, lässt man noch eine Zeit lang stehen und fällt dann mit Wasser. Die ausgeschiedenen gelben Flocken werden filtrirt, abgepresst und in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Benzoylmononitrodiphenylamin in citronengelben Prismen aus, welche auch nach mehrfachem Umkrystallisiren denselben Schmelzpunkt 129° behielten. Die Verbindung ist schwer löslich in Petroleumäther, leichter in Alkohol und Eisessig und zerfliesslich in Benzol.

Die Analyse bestätigte die Richtigkeit der angegebenen Formel:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}N_2O_3$
C	71.58	71.70 pCt.
H	4.83	4.40 »
N	9.03	8.81 »
O	—	15.09 »
		100.00 pCt.

Bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig bildete sich ein Körper, der aus Alkohol in röthlichen Nadeln krystallisirte. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die vorauszusehende Formel $C_6H_5CONC_6H_5 . C_6H_4NH_2$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O$
N	9.73	9.72 pCt.

Hätte hier eine Orthoverbindung vorgelegen, so hätte sich, wie in der nachstehenden Abhandlung gezeigt werden wird, durch Wasseraustritt eine Anhydrobase von der Formel  bilden müssen. Ein Vorgang dieser Art wurde jedoch nicht beobachtet.

Paranitrodiphenylamin, $NH . C_6H_5 . C_6H_4NO_2$.

Das Benzoylnitrodiphenylamin löst sich mit scharlachrother Farbe in alkoholischer Kaliumhydroxydlösung; bei Wasserzusatz fällt ein gelber, flockiger Niederschlag, der nach wiederholtem Umkrystallisiren

aus Alkohol in orangefarbenen Blättchen sich abscheidet, die constant bei 133° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die Analyse ergab nachstehendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_2$
C	67.41	67.29 pCt.
H	4.92	4.67 »
N	13.21	13.09 »
O	—	14.95 »
		100.00 pCt.

Dieses Nitrodiphenylamin ist offenbar identisch mit dem von Witt[1]) aus Nitrosonitrodiphenylamin erhaltenen, für welches der Schmelzpunkt 132° angegeben wird. Nietzki und Witt[2]) weisen an anderer Stelle nach, dass durch Reduktion dieses Nitrokörpers Paramidodiphenylamin gebildet wird. Diese Thatsache steht mit den oben angeführten Beobachtungen in gutem Einklange.

Benzoyldinitrodiphenylamine.

Trägt man Benzoyldiphenylamin in rauchende Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.52 ein, so scheiden sich bei Zusatz von Wasser Dinitroprodukte aus. Der rohe Nitrokörper löst sich schwer in Alkohol und schmilzt unter der erwärmten Lösung theilweise zusammen. Die ersten alkoholischen Auszüge lieferten beim Erhitzen mit Kaliumhydroxydlösung und nachherigem Ausfällen mit Wasser einen rothen, flockigen Niederschlag, während die späteren Auszüge bei derselben Behandlungsweise einen gelben, flockigen Körper abschieden. Diese Beobachtungen mussten die Vermuthung erregen, dass hier wenigstens zwei isomere Verbindungen vorlagen. Nach einer langen Reihe von Versuchen erwies sich Benzol vom Siedepunkt 80—85° als geeignetes Trennungsmittel der beiden isomeren Nitroverbindungen.

Das wohl getrocknete rohe Nitroprodukt wird auf dem Filter so lange mit kaltem Benzol ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit, welche Anfangs stark braun erscheint, nur noch schwach gelb gefärbt ist. Bei diesem Verfahren geht, wie sich später zeigte, das Benzoylorthodinitrodiphenylamin in Lösung, während die Paraverbindung zurückbleibt. Von der Orthoverbindung destillirt man das Benzol ab, dessen letzte Antheile man am besten mit Wasserdämpfen übertreibt. Das Benzoylorthodinitrodiphenylamin bleibt auf diese Weise als ein brauner, lackartiger Körper zurück, der unter siedendem Wasser zu einem schweren Oele zusammenschmilzt.

---

[1]) Diese Berichte XI, 757.
[2]) Ebendaselbst XII, 1399.

Es entstehen annähernd gleiche Mengen von Ortho- und Paraverbindung. Hofmann [1]), welcher ebenfalls die Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Benzoyldiphenylamin studirte, hat die Bildung isomerer Nitrokörper übersehen und nur das Paraderivat angeführt.

Benzoylparadinitrodiphenylamin, $C_6H_5CON(C_6H_4NO_2)_2$.

Löst man den oben erwähnten auf dem Filter verbliebenen Rückstand in heissem Benzol, so krystallisirt noch vor dem völligen Erkalten das Benzoylparadinitrodiphenylamin in stark lichtbrechenden, gelben Krystallen aus, welche von Barner [2]) einer krystallographischen Untersuchung unterworfen sind.

Dieselben gehören dem monoklinen System an. Achsenverhältniss: $\dot{a} : \bar{b} : \dot{c} = 1.4582 : 1 : 1.01295$, $\beta = 67^0\ 58'\ 11''$. Formen ∞P; $-P$; OP; selten $\frac{1}{2} P$ und $\infty P \dot{\infty}$. Ebene der optischen Axen $\infty P \dot{\infty}$. Fundamentalmessungen:

$\infty P : \infty P = 107^0\ 0'\ 46''$ orthodiagonaler Hauptschnitt
$-P : -P = 112^0\ 53'$
$\infty P : -P = 144^0\ 58'\ 42''$ anliegend.

Die Winkelverhältnisse zeigten wohl wegen der schnellen Ausbildung der Krystalle nicht unbeträchtliche Schwankungen.

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Benzol und schmilzt bei 224°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{13}N_3O_5$
C	62.59	62.81 pCt.
H	3.90	3.58 »
N	11.94	11.57 »
O	—	22.04 »
		100.00 pCt.

Paradinitrodiphenylamin, $NH(C_6H_4NO_2)_2$.

Die vorige Verbindung löst sich mit dunkelrother Farbe in alkoholischer Kaliumhydroxydlösung auf; bei Wasserzusatz fällt ein gelber, flockiger Körper, der aus Alkohol in gelben Nadeln mit blauem Reflex krystallisirt und bei 216° schmilzt. Das so erhaltene Paradinitrodiphenylamin ist ohne Zweifel identisch mit dem von Witt aus Nitrosodinitrodiphenylamin dargestellten, für welches der Schmelzpunkt 214° angegeben wird. Hofmann hat diese Verbindung ohne Zweifel unter Händen gehabt, derselbe macht jedoch keine Angaben über den Schmelzpunkt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 132, 166.
[2]) Dissertation, Göttingen 1882.

Die Analyse bestätigt die Formel:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_4$
C	55.27	55.59 pCt.
H	3.80	3.48 »
N	16.31	16.22 »
O	—	24.71 »
		100.00 pCt.

Benzoylorthodinitrodiphenylamin, $C_6H_5CON(C_6H_4NO_2)_2$.

Es ist mir nicht gelungen, diese Verbindung in einem völlig reinen Zustande zu erhalten. Der braune lackartig aussehende Körper, wie derselbe nach der Entfernung des Benzols, in welchem er gelöst war, zurückbleibt, wurde häufig aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Eisessig, Petroleum umkrystallisirt, schied sich jedoch immer wieder als Kruste oder in kugeligen Aggregaten ab; die analytisch erhaltenen Zahlen differirten um 2—3 pCt. Ich versuchte daher durch Benzoylirung des nachstehend beschriebenen Orthodinitrodiphenylamins den Körper rein zu erhalten. Zu dem Zwecke wurde die genannte Verbindung in chemisch reinem Zustande bei 250° im geschlossenen Rohre mit einem grossen Ueberschuss von Benzoylchlorid einige Stunden lang erhitzt; die Anwendung einer so hohen Temperatur ist nicht zu vermeiden, da sonst keine Einwirkung eintritt. Nach dem Erkalten erschien der Röhreninhalt zum Theil krystallinisch erstarrt; derselbe wurde mit Sodalösung auf dem Wasserbade behandelt, um den Ueberschuss von Benzoylchlorid zu entfernen. Hierbei schmolz das Produkt zu einem schweren Oele zusammen und verhielt sich bei dem Versuche, es durch Umkrystallisiren zu reinigen, genau wie das auf anderem Wege erhaltene Benzoylorthodinitrodiphenylamin. Bei einem zweiten Versuche wurde das überschüssige Benzoylchlorid mit Alkohol entfernt und der gebildete Benzoësäureäther mit Wasserdämpfen abdestillirt; das Resultat war jedoch gleich ungünstig. Drei Stickstoffbestimmungen des so erhaltenen braunrothen Körpers lieferten im Durchschnitt 10.62 pCt. Stickstoff, während die Formel 11.57 pCt. verlangt.

Orthodinitrodiphenylamin, $NH(C_6H_4NO_2)_2$.

Benzoylorthodinitrodiphenylamin löst sich beim Erwärmen mit dunkelrother Farbe in alkoholischer Kaliumhydroxydlösung, welche beim Wassersusatz einen ziegelrothen Niederschlag absetzt. Derselbe ist nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig rein und wird auf diese Weise in ziegelrothen, verfilzten Nädelchen erhalten, die bei 219 bis 220° schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind. Witt hat aus dem Nitrosodinitrodiphenylamin

ein Dinitrodiphenylamin erhalten, welches bei 211.5° schmilzt und mit dem von mir dargestellten wohl identisch ist.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_4$
C	55.41	55.59 pCt.
H	3.70	3.48 »
N	16.45	16.22 »
O	—	24.71 »
		100.00 pCt.

Benzoylbibromdiphenylamin, $C_6H_5CON(C_6H_4Br)_2$.

Löst man Benzoyldiphenylamin in Eisessig und versetzt mit der berechneten Menge Brom, welches mit etwas Eisessig verdünnt ist, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag ab; die abgegossene Lauge liefert bei Wasserzusatz noch eine reichliche Abscheidung von weissen Flocken. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man aus beiden Antheilen denselben in schimmernden, farblosen Blättern krystallisirenden Körper, der durch die Analyse als Benzoylbibromdiphenylamin charakterisirt wurde.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{19}H_{13}Br_2NO$
Br	37.63	37.10	37.12 pCt.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Eisessig und schmilzt bei 142°.

Bibromdiphenylamin, $NH(C_6H_4Br)_2$.

Bei der Behandlung der vorigen Verbindung mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung erhält man Bibromdiphenylamin, welches aus heissem Alkohol in glänzenden Prismen krystallisirt, die bei 107° schmelzen und sich in Alkohol und Eisessig leicht lösen. Die Formel wird durch die Analyse bestätigt:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9Br_2N$
Br	49.13	48.93 pCt.

Anhangsweise sei noch das durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Diphenylamin entstehende

Phtalyldidiphenylamin, $C_6H_4C_2O_2[N(C_6H_5)_2]_2$,

angeführt. Dasselbe ist ein farbloser, gut krystallisirender Körper, der bei 238° schmilzt, sich schwer in Alkohol, leichter in Benzol löst. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt er in grossen Prismen. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{24}N_2O_2$
N	6.22	5.98 pCt.

Benzoylmononitroparaditolylamin, $C_6H_5CONC_6H_4CH_3 . C_6H_3CH_3NO_2$,

lässt sich am leichtesten erhalten, wenn man als Verdünnungsmittel der rauchenden Salpetersäure Eisessig verwendet und dabei folgendermassen verfährt. Zu einer Lösung von 3 g Benzoylditolylamin in 40 g Eisessig lässt man unter guter Abkühlung 20 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.53, welche mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt ist, tropfenweise zufliessen, überlässt die Flüssigkeit noch eine Zeit lang der Ruhe und fällt sodann mit Wasser aus. Den ausgeschiedenen, gelben Niederschlag löst man in heissem Alkohol und erhält beim Abkühlen das Benzoylmononitroparaditolylamin sofort rein. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol und Eisessig und krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel in strahlig vereinten, gelben Prismen, die bei 167° schmelzen. Die Analyse bestätigt die Richtigkeit der Formel:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O_3$
C	72.69	72.84 pCt.
H	5.71	5.20 »
N	8.41	8.09 »
O	—	13.87 »
		100.00 pCt.

Mononitroparaditolylamin, $NHC_6H_4CH_3 . C_6H_3CH_3NO_2$.

Behandelt man die vorige Verbindung in bekannter Weise mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung, so erhält man Mononitroparaditolylamin, welches aus Alkohol in rothen Blättern krystallisirt; dieselben sehen dem Azobenzol sehr ähnlich, lösen sich leicht in den meisten Lösungsmitteln und schmelzen bei 85°. Dass diese, sowie die vorige Verbindung Orthoderivate sind, findet sich in der nachstehenden Abhandlung nachgewiesen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_2$.
N	11.90	11.57 pCt.

Dinitroderivate des Paraditolylamins.

Benzoylparaditolylamin löst sich unter Freiwerden von viel Wärme in starker, rauchender Salpetersäure; bei Wasserzusatz fällt ein hochrother, flockiger Niederschlag aus, der bei dem Versuche, denselben durch Umkrystallisiren zu reinigen, sich gerade so verhielt, wie das oben beschriebene, analoge Benzoylorthodinitrodiphenylamin.

Aus diesem Grunde habe ich nur das mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung entstehende Zersetzungsprodukt analysirt und gefunden, dass demselben die Formel des Dinitroparaditolylamins zukommt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen Blättchen vom Schmelzpunkte 191°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab nachstehendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_4$
N	14.30	14.63 pCt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich versucht habe, durch Oxydation des Acetylparaditolylamins eine Diphenylaminparadicarbonsäure zu erhalten; die diesbezüglichen Untersuchungen sind jedoch noch zu keinem Abschlusse gelangt.

---

165. Eug. Lellmann: Ueber eine neue Klasse von Amidinen.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Göttingen.]

(Eingegangen am 28. März.)

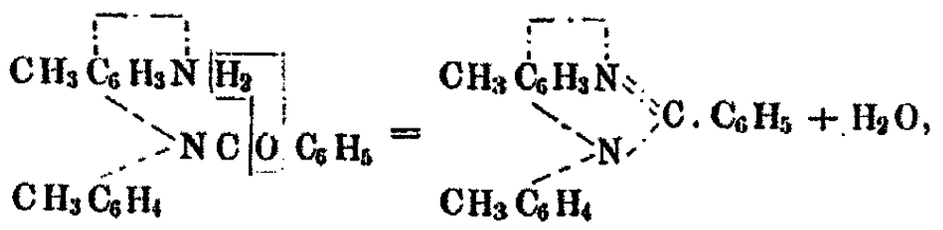
Vom Benzimidamid, $C_6H_5C.NH.NH_2$, leiten sich durch Substitution der Wasserstoffatome in der Imido- und Amidogruppe durch Phenyl- oder Tolylreste eine Anzahl von Basen ab, die von Bernthsen zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht sind. Zu dieser Klasse von Verbindungen, für welche der Name Amidine üblich ist, gehören auch die von Hübner dargestellten Anhydrobasen, welche als ein Benzimidamid aufzufassen sind, in welchem ein Wasserstoff der Amidogruppe und dasjenige der Imidogruppe durch einen Phenylen- oder Tolylenrest vertreten sind. Sowohl in den von Bernthsen wie von Hübner untersuchten Basen ist noch eine Imidogruppe vorhanden, deren Wasserstoffatom bis jetzt noch nicht durch aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt wurde.

Um zu Verbindungen dieser Art zu gelangen, erschien es am einfachsten, statt vom Anilin vom Diphenylamin auszugehen, jedoch liefert das Benzoylderivat desselben, wie aus der vorigen Abhandlung erhellt, kein Orthomononitroprodukt, durch dessen Reduktion unter Wasserabspaltung eine derartige Base hätte entstehen können. Mit dem gewünschten Erfolge verwendet man jedoch das Paraditolylamin als Ausgangsprodukt. Die Benzoylverbindung desselben liefert, unter geeigneten Bedingungen nitrirt, ein Benzoylorthonitroditolylamin; dieses unterwarf ich der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff.

Die fein verriebene Verbindung wurde in ein Gefäss, welches Zinn und Salzsäure enthielt, unter mässigem Erwärmen eingetragen. Anfangs geht die Reduktion verhältnissmässig leicht vor sich, verlangsamt sich

jedoch bedeutend, wenn ein nicht zu vermeidendes Schmelzen der Nitroverbindung eintritt; daher war ein 4—5stündiges Erwärmen des Reaktionsgemisches erforderlich, um 4 g Benzoylnitroditolylamin völlig zu amidiren. Das Zinndoppelsalz der reducirten Verbindung scheidet sich als sehr schwer löslich sofort in Blättchen ab. Diese wurden abfiltrirt, in viel heissem Wasser gelöst und das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff aus der Lösung entfernt. Letztere wurde sodann eingeengt, bis sich Krystalle an der Oberfläche auszuscheiden begannen. Beim Erkalten krystallisirte das schwer lösliche, salzsaure Salz in derben, schwach gefärbten Krystallen aus.

Durch die Analyse wurde nachgewiesen, dass das bei der Reduktion zuerst entstehende Benzoylorthoamidoparaditolylamin unter Wasseraustritt sofort in ein Amidin übergegangen war:



welches als Paratolylbenzenyltoluylenamidin zu bezeichnen ist.

Diese Basis lässt sich aus der Lösung des salzsauren Salzes mit Binatriumcarbonat als flockiger, weisser Niederschlag abscheiden. Weniger umständlich erhält man die gewünschte Verbindung, wenn man das Zinndoppelsalz, welches seiner Schwerlöslichkeit halber schlecht zu handhaben ist, mit gelbem Schwefelammonium zerlegt; die Base trennt man von etwa abgeschiedenem Schwefel durch Extrahiren mit Alkohol. Auch ein Reduktionsversuch mit Zinn und Eisessig wurde angestellt; letztere Methode ist vorzuziehen, da sie schneller zum Ziele führt. Die Einwirkung ist nach kurzer Zeit beendigt, man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Wasser, verdampft den Ueberschuss von Essigsäure und fällt die Base mit Alkalicarbonat. Dieselbe ist löslich in den meisten Lösungsmitteln und krystallisirt aus Alkohol in schwach gefärbten Nadeln, oder Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 165—166°, sinkt jedoch, wenn die Base vorher einige Male zum Schmelzen gebracht ist, auf 160° herab.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{18}N_2$
N	9.68	9.39 pCt.

Das Chlorhydrat krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, welches bei 80° vollständig entweicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{18}N_2 . HCl . H_2O$
H_2O	5.22	5.11 pCt.

Die Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{18}N_2 . HCl . H_2O$
Cl	10.15	10.07 pCt.

Das Sulfat krystallisirt in glänzenden Prismen, die sich leichter als das Chlorhydrat in Wasser lösen.

Ich gedenke noch das Verhalten des Paratolylbenzenyltoluylenamidins gegen Alkyljodüre zu untersuchen.

---

166. S. Gabriel: Zur Kenntniss der Phenylessigsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXIII.)

[Vorgetragen am 27. Februar.]

Nachdem für die *p*-Amido-*o*-nitrophenylessigsäure und ihr Reductionsproduct, das *p*-Amidooxindol nachgewiesen ist[1]), dass sie bei Behandlung mit einem Salpetrigäther u. s. w. nicht einfache Diazo-, sondern Nitrosodiazoverbindungen, nämlich

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2NO & (1)\\ NO_2 & (2)\\ NNCl & (3)\end{cases} \text{ und } C_6H_3\begin{cases}CH(NO)CO\text{---}\\ NH\text{---}\\ NNCl\end{cases}$$

bilden, schien es angezeigt, auch andere, mit den genannten womöglich isomere Substitutionsproducte der Phenylessigsäure unter den nämlichen Umständen zu prüfen, um festzustellen, inwieweit die Bildung der Nitrosokörper von der Stellung oder von der Art der Substituenten am Benzolring beeinflusst wird.

Im folgenden soll zunächst von einem Isomeren der eingangs genannten Amidonitrophenylessigsäure die Rede sein.

Zum Ausgangsmaterial wurde Nitrobenzylcyanid vom Schmzp. 116° gewählt, welches, wie seine Umwandelbarkeit in *p*-Nitrophenylessigsäure (Schmp. 151.5—152° zeigt[2]), der Paareihe angehört, d. h.: $C_6H_4\begin{matrix}CH_2CN & (1)\\ NO_2 & (4)\end{matrix}$ zu formuliren ist. Trägt man selbiges in ein erhitztes, Wasserstoff entwickelndes Gemisch von Zinn und Salzsäure portionsweise ein, indem man vor weiterem Zusatz die jedesmalige heftige Reaction vorübergehen lässt, und entzinnt darnach die klare Lösung mit Schwefelwasserstoff, so giebt eine Probe des farblosen Filtrates schnell eingedampft einen krystallinischen Rückstand, welcher mit wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge über-

[1]) Gabriel und Meyer, diese Berichte XIV, 832, 2332.

[2]) Gabriel, diese Berichte XIV, 2341. Die Verseifung des Nitrocyanids ist bei Anwendung der 10fachen Menge concentrirter Salzsäure bereits nach 20 Minuten langem Kochen vollendet.

sättigt eine ölige Fällung des Amidocyanids zeigt; dampft man aber grössere Mengen der Flüssigkeit ein, so hinterbleibt nur das Chlorhydrat der *p*-Amidophenylessigsäure (neben Salmiak), weil durch die andauernde Wirkung der sich concentrirenden Salzsäure das Cyanid verseift worden ist. Es empfiehlt sich daher zur Gewinnung des Amidocyanids die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit nicht einzuengen, sondern erwärmt mit Natronlauge zu übersättigen und (eventuell nach wiederholter Filtration von Spuren Schwefeleisens u. s. w.) etwa 4 mal mit Aether zu extrahiren.

Das nach dem Verjagen des Aethers in Form eines Oels hinterbleibende *p*-Amidobenzylcyanid, $NH_2 . C_6H_4 . CH_2CN$, erstarrt bald zu einer blättrigen Krystallmasse: es löst sich in heissem Wasser stärker als in kaltem, und wenn man die Lösungen langsam erkalten lässt, scheidet es sich in breiten Blättern ab, welche bei 43.5—44.5° schmelzen und sich in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer lösen. Das Chlorhydrat dieser Base sowie einige ihrer Eigenschaften sind bereits von E. Czumpelik [1]) beschrieben. Die Ausbeute an der Base beträgt etwa $^3/_4$ vom Gewicht des angewandten Nitrokörpers.

Behufs späterer Nitrirung wurde das Amidocyanid acetylirt; kocht man es 20 Minuten mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrids und fügt das etwa fünffache Volumen siedenden Wassers hinzu, so giebt die Flüssigkeit beim Erkalten glatte, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 152—153°, welche den Analysen zufolge Diacetyl-*p*-amidobenzylcyanid, $(COCH_3)_2N . C_6H_4 . CH_2 . CN$, darstellen.

	Berechnet	Gefunden
C	66.67	66.87 pCt.
H	5.56	5.88 »
N	12.96	13.22 »

Die Substanz löst sich ziemlich leicht in Chloroform und siedendem Wasser, mässig in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, schwach in Alkohol und Aether.

Aus der essigsauren Mutterlauge des Diacetylproductes fallen nach der Neutralisation mit Alkali feine, farblose Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt 95—97° zeigen und sich als *p*-Acetamidobenzylcyanid, $(COCH_3)NH . C_6H_4 . CH_2 . CN$ erwiesen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	68.96	68.73 pCt.
H	5.74	6.15 »

[1]) Diese Berichte III, 472.

Die Monacetylverbindung wird in überwiegender Menge gewonnen, wenn man das Amidobenzylcyanid nur mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrids etwa 5 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, und sonst wie oben angegeben verfährt.

Für die nunmehr zu erwähnende Nitrirung ist eine Scheidung des Mono- und Diacetylkörpers nicht vonnöthen, da beide das gleiche Product liefern, nur dass man bei der acetylreicheren Verbindung die Einwirkung der Salpetersäure etwas andauern lassen muss. Es wird 1 Theil Acetylkörper in 8—10 Theile rothe, rauchende Salpetersäure portionsweise eingetragen (liegt das Diacetylproduct vor, so findet keine merkliche Wärmeentwicklung statt, und die Lösung bleibt etwa 20 Minuten stehen), alsdann giesst man die Lösung in Wasser, wobei rothgelbe Krystalle ausfallen, die beim Auswaschen gelblich werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren unter Zuhülfenahme von Thierkohle erhält man rein schwefelgelbe, flache Nadeln oder 4- bis 6-eckige Plättchen vom Schmp. 112—113°. Die Analysen führten zu folgenden Werthen, und zwar rührt der sub I von einer der Diacetylverbindung, der sub II von einer dem Monacetylproduct entstammenden Substanz her:

	I.	II.	Berechn. für $C_{10}H_9N_3O_3$
N	19.32	19.77	19.18 pCt.

Die neue Verbindung ist also ein Mononitroproduct und zwar, wenn wir die weiter unten bewiesene Stellung der Nitrogruppe am Benzolkern mit in die Bezeichnung aufnehmen, *m*-Nitro-*p*-acetamidobenzylcyanid, $C_6H_3\begin{cases}CH_2CN & (1)\\ NO_2 & (3)\\ NH.COCH_3 & (4)\end{cases}$.

Der Körper löst sich leicht in Benzol, Chloroform und warmem Eisessig, mässig in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, schwach in Schwefelkohlenstoff.

Die Abspaltung der Acetylgruppe und Verseifung des vorstehenden Körpers erfolgt durch viertelstündiges Kochen mit der 10fachen Menge concentrirter Salzsäure: dabei resultirt eine orangerothe Lösung, welche mit dem ungefähr 4fachen Volumen siedenden Wassers vermischt und stehen gelassen breite, orangegelbe Platten und spitze Nadeln vom Schmelzpunkt 143.5—144.5° fallen lässt. Die Analyse zeigt, dass eine Amidonitrophenylessigsäure vorliegt.

	Ber. für $C_8H_8N_2O_4$	Gefunden
C	48.98	48.81 pCt.
H	4.08	4.13 »

Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, siedendem Wasser und Ammoniak, mässig in Benzol und Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff. Da sie aus einer nitrirten *p*-Acetamidoverbindung hervorgegangen ist, so kann sie nur entweder die *p*-Amido-*o*-nitro-

phenylessigsäure, oder die *p*-Amido-*m*-nitrosäure sein. Nun unterscheidet sie sich aber von der bereits bekannten *p*-Amido-*o*-nitrosäure[1]), welche bei 184 — 186° schmilzt, durch den Schmelzpunkt sowohl als durch die Unfähigkeit mit Säuren beständige Salzen zu bilden: ihr Chlorhydrat, in welches sie sich auf Zusatz starker Salzsäure verwandelt, wird, wie wir soeben bei der Darstellung sahen, durch Wasser unter Abscheidung der Amidosäure zerlegt, während die *p*-Amido-*o*-nitrosäure selbst von verdünnten Säuren gelöst wird.

Die neue Säure ist daher als

m-Nitro-*p*-Amidophenylessigsäure, $C_6H_3\begin{cases}CH_2COOH & (1)\\ NO_2 & (3)\\ NH_2 & (4)\end{cases}$

anzusprechen.

Im Verhalten gegen Amylnitrit resp. Aethylnitrit herrscht zwischen der neuen Verbindung und ihrem Isomeren[2]) völlige Analogie: schwach saure Lösungen werden auf Zusatz des Nitrits sofort tiefpurpurroth und geben unkrystallinische Abscheidungen. Arbeitet man dagegen mit starkem Säureüberschuss, so erhält man ein krystallisirtes Reactionsproduct.

Die innegehaltenen Mengenverhältnisse sind: 1 Theil Amidonitrosäure wird mit 18 Theilen concentrirter Salzsäure (spec. Gew. = 1.13) verrieben, in einen Kolben gebracht und mit 25 Theilen Aether und 15 Theilen Alkohol versetzt: der klaren Lösung mischt man darnach 4 Theile Amylnitrit zu. Nach kurzer Zeit scheiden sich aus der rothgewordenen Flüssigkeit Krystalle ab, welche nach einer Stunde abfiltrirt und mit Aether-Alkohol gewaschen schwach rothgefärbte, rectanguläre Platten und spitze Nadeln darstellen. Sie explodiren beim Erhitzen. Die Ausbeute beträgt 0.6—0.65 Theile auf 1 Theil Amidonitrosäure.

Aus den analytischen Daten:

	Berechnet für $C_7H_5N_4ClO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	15.54	15.51	— pCt.
N[3])	12.26	—	12.32 »

folgt, dass wie aus der *p*-Amido-*o*-nitrosäure so auch in diesem Falle eine Nitrosodiazoverbindung entstanden ist, dass also das Chlorid des

Nitrosomethyl-*m*-nitro-*p*-diazobenzols, $C_6H_3\begin{cases}CH_2NO & (1)\\ NO_2 & (3)\\ NNCl & (4)\end{cases}$

vorliegt.

Wie zu erwarten, entstand durch Zersetzen der Diazoverbindung mittelst Alkohols eine mit der früher beschriebenen isomere Nitroso-

---

[1]) Gabriel und Meyer, diese Berichte XIV, 824 f.
[2]) idem, ibid. 826 f.
[3]) Der durch Kochen mit Alkohol abspaltbare Stickstoff.

verbindung: zu dem Ende wird der Nitrosodiazokörper mit der 40fachen Menge Alkohols langsam erwärmt und der nach dem Verjagen des Alkohols restirende, zum Theil krystallinisch erstarrende, bräunliche Rückstand mit Wasser ausgekocht: dabei bleiben recht beträchtliche Mengen eines braunen Harzes ungelöst, während sich aus der wässrigen, mit Thierkohle behandelten Lösung nach dem Erkalten lange, flache, farblose, zu Gruppen vereinte Nadeln abscheiden, welche nach wiederholter Krystallisation zwischen 115—118° schmelzen.

Die nachstehenden, analytischen Zahlen:

	Ber. f. $C_7H_6N_2O_3$	Gefunden
C	50.60	50.17 pCt.
H	3.61	3.82 »
N	16.87	16.96 »

lassen den Körper als Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol,

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NO & (1)\\ NO_2 & (3)\end{matrix}$$

erkennen. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwach in Schwefelkohlenstoff und Wasser. Wie die isomere Orthoverbindung (Schmp. 96—97°) löst er sich auch mit Leichtigkeit in kaustischen Alkalien.

Um den Unterschied der Isomeren einerseits und die Analogie im Verhalten andrerseits des Weiteren zu constatiren, wurde das Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol mit der berechneten Menge Kaliumbichromatlösung (und Schwefelsäure) der Destillation unterworfen: aus dem wässrigen Destillat schieden sich nach längerem Stehen feine, schwachgelbliche Nadeln ab, welche dem Schmelzpunkt zufolge (56 bis 57° statt 58°) und auf Grund der Ueberführbarkeit in *m*-Nitrozimmtsäure nach der Perkin'schen Reaction mit Natriumacetat und Acetanhydrid[1]) (beobachteter Schmp. 194—196° statt 197°) als *m*-Nitrobenzaldehyd anzusprechen sind; die Oxydation war demnach wie bei der Orthoverbindung im Sinne folgender Zeichen verlaufen:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}CH_2NO & (1)\\ NO_2 & (3)\end{matrix} + O_2 = H_2O + N_2O + 2\,C_6H_4\begin{matrix}COH & (1)\\ NO_2 & (3)\end{matrix}$$

Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol — *m*-Nitrobenzaldehyd.

Die vorangehenden Versuche thun dar, dass die Reaction zwischen salpetriger Säure und *m*-Nitro-*p*-amidosäure durch nachstehende Gleichung zu geben ist:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2COOH & (1)\\ NO_2 & (3)\\ NH_2 & (4)\end{cases} + 2\,HNO_2 + HCl$$

$$= 3\,H_2O + CO_2 + C_6H_5\begin{cases}CH_2NO\\ NO_2\\ NNCl\end{cases}.$$

---

[1]) R. Schiff, diese Berichte XI, 1782.

Es lag der Gedanke nahe, das Nitril der Säure, d. h. das *m*-Nitro-*p*-amidobenzylcyanid, $C_6H_4\begin{matrix}CH_2CN\ (1)\\NO_2\ \ (3)\\NH_2\ \ (4)\end{matrix}$ nach gleicher Richtung zu prüfen: eine Abspaltung der Elemente der Kohlensäure war hierbei nicht zu erwarten, und vielleicht entstand daher keine Nitrosodiazoverbindung, sondern nur eine Diazoverbindung, von der man voraussichtlich zur bisher unbekannten *m*-Nitrophenylessigsäure übergehen konnte. Das in Rede stehende Cyanid liess sich nun sehr leicht aus dem früher beschriebenen *m*-Nitro-*p*-acetamidocyanid (Schmp. 112 bis 113°) gewinnen, als man eine siedende Lösung desselben (in 50 Theilen Wasser) so lange mit Normalkalilösung versetzte, bis eine deutlich alkalische Reaction bestehen blieb: nach dem Erkalten schied sich ein bräunlichgelbes Krystallpulver ab, welches nach mehrfacher Lösung mit siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle in orangegelbe, zu Gruppen vereinte, schiefrhombische Plättchen überging; sie schmelzen bei 117—118°, lösen sich in Alkohol, Aether, Eisessig, weniger in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kaltem Wasser, und gaben bei der Analyse

	Ber. f. $C_8H_7N_3O_3$	Gefunden
N	23.73	23.99 pCt.

Die Diazotirung des Nitroamidocyanids wurde nach mannigfaltigen Versuchen derartig vorgenommen, dass man 1 Theil des Cyanids in etwa 50 Theilen gewöhnlicher Salpetersäure vertheilte und dann unter Abkühlen salpetrige Säure bis zur Lösung einleitete, wobei eine schwache Rothfärbung eintrat. Darnach wurden etwa 30 Theile Aether und alsdann so lange Alkohol zugegeben, bis die Schichten verschwanden und eine homogene Flüssigkeit entstanden war; nach einiger Zeit fiel ein mehr oder weniger roth gefärbtes, nur undeutlich körnig-krystallinisches Pulver aus, welches bei etwa 50° getrocknet, sich beim Erhitzen auf dem Platinblech als sehr stark explosiv erwies. Die Analysen von Präparaten verschiedener Darstellungen harmoniren nicht völlig miteinander und stimmen auf das Nitrat einer Diazoverbindung, $NO_2.C_6H_4.\begin{matrix}N_2.NO_3\\CH_2\,CN\end{matrix} = C_8H_5N_5O_5$, nur annähernd; des Vergleichs halber sind auch die berechneten Zahlen der entsprechenden Nitrosodiazoverbindung $C_8H_4N_5O_5(NO) = C_8H_4N_6O_6$ angeführt:

	Berechnet für $C_8H_5N_5O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_8H_4N_6O_6$	
C	38.25	38.12	35.19	34.29	pCt.
H	1.99	2.45	2.31	1.43	»
N	27.89	25.89	28.21	30.00	»

Abgesehen von der ungewissen chemischen Zusammensetzung zeigte der Körper eine unerwartete Stabilität gegen siedenden Alkohol, so

dass auch vom Studium der Zersetzungsproducte, welches zur Aufklärung der Zusammensetzung hätte führen können, vor der Hand abgesehen werden musste.

Wenn es hiernach als unentschieden gelten muss, ob sich das Nitril der *p*-Amido-*m*-nitrophenylessigsäure bei der Diazotirung wie die Säure selber verhält oder nicht, so scheint aus den folgenden Versuchen jedenfalls hervorzugehen, dass, wenn statt der Nitrogruppe ein Bromatom im Säuremolekül vorhanden ist, keine Nitrosogruppe bei der Diazotirung eintritt.

Die Bereitung der Bromamidosäure geschieht in der Weise, dass man zu einer heissen, wässrigen Lösung von 1 Molekül *p*-Acetamidobenzylcyanid 1 Molekül Brom in Wasser gelöst fügt. Die Bromfärbung verschwindet sofort, und es scheidet sich sehr bald ein Krystallbrei von Bromacetamidobenzylcyanid $C_6H_3\begin{cases}CH_2CN\\Br\\NH.COCH_3\end{cases}$ aus, welches einmal aus Wasser umkrystallisirt, lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 127—129° bildet, die in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Eine Brombestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

	Berechnet für $C_{10}H_9BrN_2O$	Gefunden
Br	31.62	31.78 pCt.

Dampft man das Bromacetamidocyanid mit der 5fachen Menge concentrirter Salzsäure zu Trockniss ein, so hinterbleibt ein leicht wasserlösliches, nadliges Chlorhydrat einer Amidosäure, dessen Lösung vorsichtig mit Ammoniak versetzt, eine sehr bald erstarrende Emulsion entstehen lässt; sie ist in Säuren und Basen löslich. Aus siedendem Wasser schiesst sie in gruppenweis vereinten, farblosen Schüppchen vom Schmelzpunkt 135—136° an, welche in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol ziemlich, in Chloroform schwer, in Schwefelkohlenstoff nicht löslich sind. Dass Bromamidophenylessigsäure $C_6H_3\begin{cases}CH_2COOH\\Br\\NH_2\end{cases}$ vorliegt, zeigt die Brombestimmung

	Berechnet	Gefunden
Br	34.78	34.87 pCt.

Was die Stellung des Bromatoms am Benzolkern angeht, so ist wohl anzunehmen, dass es, ebenso wie nach den früheren Versuchen die Nitrogruppe, neben die Acetamidogruppe, d. h. in die Metastellung zur Kohlenstoffseitenkette getreten ist. Bei der Analogie zwischen Phenylessigsäure und Toluol[1]) im Verhalten gegen Salpetersäure und

[1]) Radziszewski, diese Berichte III, 310. Beilstein, Handbuch org. Chemie, 1165. Leipzig 1882.

Brom kann es als sicher gelten, dass, wie aus *p*-Acettoluidid und Brom *m*-Brom-*p*-Acettoluidid entsteht[1]), so auch das aus Brom und *p*-Acetamidophenylessigsäure hervorgehende Monobromsubstitut eine Metabromverbindung sein werde. Gab nun letztere nach Abspaltung der Acetylgruppe eine mit der beschriebenen Bromamidophenylessigsäure identische Säure, so konnte auch deren Constitution als sicher gelten. Ich bereitete deshalb durch 5 Minuten andauernde Digestion von *p*-Amidophenylessigsäure mit 2.5 Theilen Acetanhydrid bei 100°, Lösen des Reactionsproductes in siedendem Wasser, Krystallisation u. s. w., die Acetylverbindung; sie schmilzt bei 168—170° und stellt kurze, dicke (schwachbräunliche) Kryställchen dar; ihre heisse, wässrige Lösung mit 1 Molekül Brom in Wasser gelöst, versetzt, giebt mit Thierkohle eingeengt und filtrirt concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 164—165°, welche als *m*-Brom-*p*-acetamidophenylessigsäure gelten können; denn durch Verseifen mit Salzsäure entsteht daraus das Chlorhydrat einer Amidosäure, welche mit Ammoniak abgeschieden und umkrystallisirt, im Schmelzpunkt (136—137° statt 135—136°) und Aussehen mit der oben erwähnten übereinstimmt. Beide sind also als *m*-Brom-*p*-amidophenylessigsäure aufzufassen.

Aus der Bromamidophenylessigsäure konnte die Diazoverbindung selber nicht isolirt werden, allein dass sie entsteht, wurde an dem mit Alkohol erhaltenen Spaltungsproduct erkannt: es bildete sich nämlich eine Bromphenylessigsäure. Die Ausbeuten waren sehr gering (0.5 aus 8 g). Am besten erwiesen sich folgende Verhältnisse: 1 Theil Bromamidosäure wird mit 5 Theilen officineller Essigsäure und 20 Theilen Alkohol gelöst und dann mit 8 Theilen alkoholischen Aethylnitrits versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort fuchsinroth. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade nimmt die Lösung unter Stickstoffentwicklung nach und nach eine schwach bräunliche Färbung an. Ist der Alkohol verjagt, so hinterbleibt eine braune, lackartige Masse, welche mit Wasser gekocht eine Lösung liefert, aus der beim Erkalten seidenglänzende, asbestartige Nadeln anschiessen. Dieselben schmelzen bei 100—100.5°, lösen sich in den üblichen Lösungsmitteln, sowie in alkalischen Flüssigkeiten, sind stickstofffrei und bromhaltig; die Analyse stimmte zur Formel $Br . C_6 H_4 . CH_2 COOH$

	Berechnet	Gefunden
C	44.65	44.20 pCt.
H	3.26	3.30 » ;

treffen also die obigen Speculationen über die Lagerung des Broms zu, so liegt *m*-Bromphenylessigsäure (3)$Br . C_4 H_4 . CH_2 COOH$ (1) vor.

Die beiden anderen, durch die Stellung des Broms am Kern verschiedenen Isomeren sind durch C. L. Jackson's, Lowery's und

[1]) Wroblevsky, diese Berichte VIII, 573.

White's Untersuchungen[1]) charakterisirt. Die *o*-Bromphenylessigsäure schmilzt bei 102.5 — 103°, die *p*-Verbindung bei 114.5°. Der Schmelzpunkt der neu dargestellten *m*-Verbindung liegt ziemlich nahe bei dem der *o*-Säure; es wäre daher erwünscht gewesen zu constatiren, dass durch Oxydation der ersteren in der That *m*-Brombenzoësäure (Schmelzpunkt 153 resp. 155°) und nicht *o*-Brombenzoësäure (Schmp. 147, resp. 150°) gebildet wird. Die wenigen Milligramme Oxydationsproduct, die ich unter Anwendung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhielt, schmolzen bereits nach einmaligem Umkrystallisiren bei 150°; es ist also wohl anzunehmen, dass bei Verarbeitung grösserer Mengen des allerdings schwer zu beschaffenden Materials und nach weiterer Reinigung der Schmelzpunkt noch um einige Grade höher, wie es die *m*-Brombenzoësäure erfordert, gefunden werden wird.

---

167. S. Gabriel und H. Steudemann: Zur Kenntniss der Hydrozimmtsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLXXXIV.]

(Vorgetragen von Hrn. Gabriel.)

Die nachstehenden Versuche sind in der Absicht angestellt, zu ermitteln, ob eine Verschiedenheit, wie sie sich zwischen den *p*-Amido-*o*-nitroderivaten der Phenylessig- und Phenylpropionsäure resp. zwischen deren Reductionsproducten: dem *p*-Amidooxindol und *p*-Amidohydrocarbostyril im Verhalten gegen Aethyl- (oder Amyl-) nitrit geltend gemacht hat, auch an anderen Amidoderivaten der beiden Homologen zu Tage treten werde. Die Verschiedenheit hatte sich darin gezeigt, dass die genannten Abkömmlinge der Phenylpropion- (Hydrozimmt-) säure in Diazoverbindungen übergingen[2]):

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2.CH_2COOH & (1)\\ NO_2 & (2)\\ NH_2 & (4)\end{cases} \text{ gab } C_6H_3\begin{cases}C_2H_4.COOH\\ NO_2\\ NNCl\end{cases},$$

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2.CH_2.CO & (1)\\ NH & (2)\\ NH_2 & (4)\end{cases} \text{ gab } C_6H_3\begin{cases}C_2H_4.CO\\ NH\\ NNCl\end{cases},$$

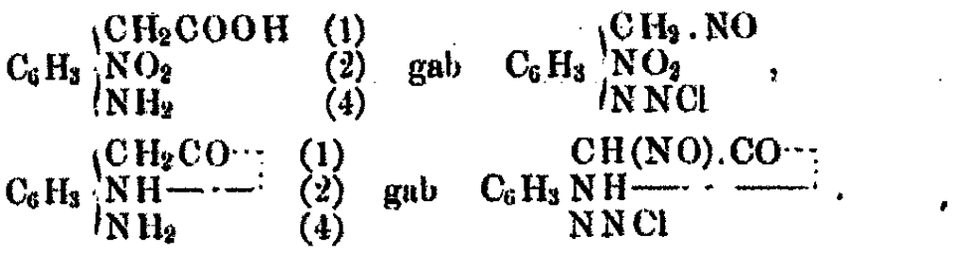
während die Derivate der Phenylessigsäure Nitrosodiazokörper bildeten[3]):

---

[1]) C. Loring Jackson, Woodbury und Lowery, diese Berichte X, 1210; Jackson und Fleming White, diese Berichte XIII, 1219.

[2]) Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XIII, 1680 f.; Gabriel, ibid. XIV, 2332, Anmerkung.

[3]) Gabriel und Meyer, ibid. XIV, 826, 832, 2332 f.



Die vorangehende Arbeit des einen von uns zeigt, dass auch aus *m*-Nitro-*p*-Amidophenylessigsäure durch einen Salpetrigsäureäther eine Nitrosodiazoverbindung entsteht. Es war die Frage, ob ein analoges Derivat der Hydrozimmtsäure ebenfalls einen Nitrosokörper bilden oder nach Art der anderen Abkömmlinge der Hydrozimmtsäure eine einfache Diazoverbindung geben würde: dass letzteres stattfindet, geht nun aus den folgenden Versuchen hervor.

Zur Gewinnung der *m*-Nitro-*p*-amidohydrozimmtsäure gingen wir aus von der bei 163 — 164° schmelzenden *p*-Nitrohydrozimmtsäure[1]), die wir zu etwa 50 pCt. (auf angewandte Hydrozimmtsäure bezogen) erhielten. Die Reduction der Nitrosäure zu *p*-Amidohydrozimmtsäure (Schmelzpunkt 131°)[2]) erfolgte in der Art, dass man die heisse ammoniakalische Lösung der Säure in eine mit Ammoniak übersättigte, heisse Lösung von Eisenvitriol eingoss, dessen Menge nach folgender Gleichung berechnet war[3]):

$$C_9H_9O_2NO_2 + 6[FeSO_4 + 7aq] = C_9H_9NH_2 + 3Fe_2O_3 + 6SO_3 + 41aq$$

(d. h. auf 195 Theile Nitrosäure 1668 Theile Eisenvitriol).

Die blauschwarze Fällung von Eisenoxydul geht sofort in rothbraunes Eisenoxyd über; nach etwa 5 Minuten langem Kochen der Flüssigkeit filtrirt man eine Probe, engt das Filtrat auf ein kleines Volumen ein und neutralisirt vorsichtig mit Salzsäure: es scheiden sich, besonders beim Reiben, Krystallkrusten (Amidosäure) ab, welche sich, wenn die Reduction vollständig, in überschüssiger, verdünnter Salzsäure klar lösen; bleiben dagegen krystallinische Flocken zurück, so ist noch unveränderte Nitrosäure vorhanden, und man muss zur Hauptmenge solange kleine Mengen Eisenvitriollösung geben, bis sämmtliche Nitrosäure reducirt ist. Darnach wird die Gesammtlösung nach Abfiltriren des Eisenoxyds auf ein kleines Volumen eingedampft (jedoch nicht soweit, dass sich Ammoniumsulfat abscheidet) und erkalten gelassen; es krystallisirt meist nur schwach bräunlich gefärbte *p*-Amidohydrozimmtsäure aus. Die bei der Filtration entfallenden Mutterlangen werden weiter eingeengt und geben nochmals aber un-

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 163, 121.

[2]) Glaser und Buchanan, Zeitschr. Chem. 1869, 195.

[3]) Vgl. Claisen und Thompson, diese Berichte XII, 1946; Tiemann und Oppermann, ibid. XIII, 2061 ff.

reinere Anschüsse von Amidosäure. Im Ganzen wurden etwa $^2/_3$ des Gewichtes der Nitrosäure an Amidosäure gewonnen.

Erwärmt man die Amidohydrozimmtsäure 5 Minuten lang mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad, lässt dann das Reactionsproduct mit der 5—10fachen Menge Wasser aufkochen unter Zusatz von etwas Thierkohle, um die meist etwas bräunliche Lösung zu entfärben, so scheidet sich aus dem erkaltenden Filtrat die *p*-Acetamidohydrozimmtsäure, $COCH_3.NH.C_6H_4.C_2H_4COOH$, in langen, flachen, farblosen Nadeln oder kurzen, schief abgestumpften Säulen ab, welche bei 143° schmelzen und in Alkohol, Aether, Eisessig leicht, in Benzol schwer, in Schwefelkohlenstoff nicht löslich sind.

Die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden
C	63.77	64.04 pCt.
H	6.28	6.63 »
N	6.76	6.77 »

Die Nitrirung des Acetylkörpers scheint sich im Grossen nicht gut mit rother rauchender Salpetersäure vornehmen zu lassen, während sie mit kleinen Portionen (bis zu 1 g) stets befriedigend gelang. Man thut jedenfalls besser in folgender Weise zu verfahren: 1 Theil feingepulverter Acetylverbindung wird in 10 Theile concentrirter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, dann mit 0.5 Theilen feingeriebenen Kaliumnitrats (in kleinen Antheilen) versetzt und darnach in das 10fache Volumen Wasser gegossen. Es entsteht ein citronengelber Krystallbrei. Nach völligem Erkalten der Masse werden die Krystalle abgesogen und mit siedendem Wasser gelöst; während des Abkühlens fallen lange, glänzende, schwefelgelbe Nadeln aus; sie schmelzen bei 174° und sind in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in kaltem Wasser und Aether schwer, in Schwefelkohlenstoff so gut wie nicht löslich.

Der Analyse zufolge:

	Berechnet	Gefunden
C	52.38	52.37 pCt.
H	4.76	5.10 »

liegt eine Mononitroverbindung und zwar, wie wir sogleich sehen werden, die *m*-Nitro-*p*-acetamidohydrozimmtsäure, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_4.COOH & (1)\\ NO_2 & (3)\\ NH.COCH_3 & (4)\end{cases}$, vor.

Erhält man nämlich eine Lösung des Nitrokörpers in der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure 10 Minuten im Sieden, dampft dann etwa die Hälfte der Salzsäure ab und versetzt die erkaltete Lösung mit Wasser, so scheiden sich bald orangerothe, kurze, dicke

Kryställchen aus, welche, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, eine Amidonitrosäure darstellen:

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_4$	Gefunden
C	51.43	51.22 pCt.
H	4.76	4.88 »
N	13.33	13.17 »

Der Körper schmilzt bei 145°, löst sich in Aether, Eisessig und warmem Alkohol oder Wasser, schwierig in Benzol, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff. Was seine Constitution betrifft, so kann, da er aus einer *p*-Amidoverbindung hervorgegangen ist, die Nitrogruppe entweder die Ortho- oder die Metastellung zur Kohlenstoffseitenkette eingenommen haben: im ersteren Fall müsste die *o*-Nitro-*p*-amidohydrozimmtsäure entstanden sein; allein diese ist bereits bekannt[1]) und unterscheidet sich von der vorliegenden Säure einerseits durch den Schmelzpunkt (137—139°), ferner durch die viel stärker hervortretenden basischen Eigenschaften, insofern sie von ganz verdünnten Säuren gelöst wird, während die vorliegende Amidonitrosäure, wie wir bei ihrer Darstellung sahen, aus der sauren Lösung durch Wasser abgeschieden wird.

Es ist somit der zweite und letzte mögliche Fall eingetreten: die Nitrogruppe nimmt die Metastellung ein und die bei 145° schmelzende Säure ist mithin

m-Nitro-*p*-amidohydrozimmtsäure, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_4.COOH & (1)\\ NO_2 & (3)\\ NH_2 & (4),\end{cases}$

wonach sich die im Vorstehenden der Acetylverbindung ertheilte Constitutionsformel erklärt.

Die Ueberführung in die Diazoverbindung vollzog sich, als die Amidonitrosäure (1.5 g) in Salpetersäure (7 g) und Alkohol (20 g) gelöst mit Aether (50 g) und alkoholischem Aethylnitrit (6—7 g), wie es durch Einleiten von salpetriger Säure in Alkohol entsteht, versetzt wurde. Beim Reiben mit einem Glasstab scheiden sich farblose, kurze, zugespitzte Nadeln (1.3 g) ab, welche der nachfolgenden Umsetzung zufolge als Nitrat der *m*-Nitro-*p*-diazohydrozimmtsäure $NO_3\begin{cases}NO_2\\ N_2\end{cases}C_6H_3.C_2H_4COOH$ angesehen werden müssen: sie verpuffen beim Erhitzen und werden bald missfarbig, weshalb von einer Analyse Abstand genommen wurde.

Als die Diazoverbindung durch gelindes Erwärmen mit Alkohol zerlegt worden und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt worden

[1]) Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XII, 601.

war, hinterblieb eine ölige, wenig krystallinische, nur theilweis in Ammoniak lösliche Masse; es war offenbar, wie bei der isomeren Amidonitrosäure bereits früher[1]) beobachtet, durch den Alkohol gleichzeitig eine Aetherification bewirkt worden. In der That ging das Reaktionsprodukt, etwa eine Stunde mit der genügenden Menge concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, bis auf Spuren eines braunen Harzes in Lösung und nach dem Erkalten schieden sich zolllange, glänzende, gelbe Nadeln ab, welche einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt (Thierkohle), sich als reine *m*-Nitrohydrozimmtsäure $NO_2 . C_6H_4 . C_2H_4 . COOH$ erwiesen:

	Berechnet	Gefunden
C	55.39	55.63 pCt.
H	4.62	5.12 »
N	7.18	7.30 »

Die neue Säure schmilzt bei 117—118°, löst sich leicht in Eisessig oder Aether, weniger in Alkohol oder Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser.

Die Reduktion der *m*-Nitrosäure zu der noch unbekannten *m*-Amidosäure geschah mit Zinn- und Salzsäure. Die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingeengt und dann erkalten gelassen, wobei farblose, breite Nadeln und Krystallschuppen ausfielen: diese wurden abfiltrirt, mit concentrirter Salzsäure abgewaschen und bei etwa 70° getrocknet; sie stellen reines *m*-Amidohydrozimmtsäurechlorhydrat, $[C_3H_5O_2 . C_6H_4 . NH_2]HCl$, dar.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.62	17.45 pCt.

In einer concentrirten wässrigen Lösung des Chlorhydrats (es ist leicht löslich) entsteht auf vorsichtigen Zusatz von Natronlauge eine Emulsion, welche beim Reiben krystallinisch erstarrt. Die Kryställchen sind in Säuren sowohl wie in Basen leicht löslich und daher unzweifelhaft als *m*-Amidohydrozimmtsäure, $C_6H_4\begin{cases}C_2H_4COOH(1)\\NH_2\quad\quad(3),\end{cases}$ anzusprechen. Aus concentrirter Lösung in warmem Wasser, worin sie leicht löslich ist, scheidet sie sich nach einiger Zeit in compakten Krystallen von octaëdrischem oder spitzrhombischem Habitus aus, die, anfänglich farblos, in feuchtem Zustande nach und nach bräunlich bis röthlich werden und sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Wasser lösen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 84—85°. Die dunklen Mutterlaugen vom Chlorhydrat geben, mit Thierkohle entfärbt und eingedampft, weitere Mengen des Chlorhydrates.

---

[1]) Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XIII, 1681, f.

Wir stellen schliesslich zu bequemer Uebersicht die Schmelzpunkte der Nitro- und Amidohydrozimmtsäuren tabellarisch zusammen:

	para-	meta-	ortho-
Nitrohydrozimmtsäure	163—4°	117—9°	113°
Amidohydrozimmtsäure	131°	84—5°	verliert sofort Wasser und giebt Hydrocarbostyril.

168. Clemens Zimmermann: Die Eigenschaften und das Atomgewicht des Urans.

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. April.)

Die von mir im vorigen Jahre ausgeführten Bestimmungen der Dampfdichte[1]) zweier flüchtigen Uranverbindungen, des Uranchlorids und -bromids, ergaben unter der Annahme, dass diese Salze nach der Formel UrX_4 zusammengesetzt sind, als Atomgewicht des Urans die Zahl **240**, welche auch von Mendelejeff[2]) dem genannten Element im periodischen System beigelegt worden ist. Da aber die Avogadrosche Regel Maximalwerthe liefert und deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen blieb, dass das wahre Atomgewicht des Urans doch nur die Hälfte von obiger Zahl betrage, so suchte ich die definitive Entscheidung dieser Frage durch die Ermittellung der specifischen Wärme des metallischen Urans herbeizuführen und theile hier kurz die erhaltenen Resultate mit.

Darstellung des Urans.

Das Uran wurde zuerst im Jahre 1842 von Eugen Péligot[3]) durch Erhitzen eines in einem Platintiegel befindlichen Gemenges von Uranochlorid und Kalium als schwarzes Pulver und in Form von metallisch glänzenden Platten und Fäden gewonnen, welch' letztere sich jedoch platinhaltig erwiesen. Später (1856)[4]) änderte der genannte Forscher dieses Verfahren ab, indem er Natrium statt Kalium anwendete, die Mischung desselben und der Urauverbindung mit Chlor-

[1]) Diese Berichte XIV, 1934.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 178—184.
[3]) Journ. de Pharm. 27, 525. Ann. Chem. Pharm. 41, 146.
[4]) Compt. rend. 42, 73. — Ann. Chem. Pharm. 97, 256.

kalium überschichtete und die Reduktion in einem Porcellantiegel vornahm, welcher in einen mit Kohlepulver ausgeschlagenen und verschliessbaren irdenen Tiegel gesetzt wurde. Nach der Reaktion fand sich im Gefässe eine Schlacke, welche Kügelchen von geschmolzenem Uran enthielt. Von diesem letzteren Verfahren unterscheidet sich das von A. Valenciennes angewendete und von Péligot[1]) (1868) besprochene nur ganz unwesentlich; die Darstellung des Urans scheint mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft und die Ausbeute keine bedeutende gewesen zu sein.

Ich bediente mich zur Gewinnung des Urans im Wesentlichen der Péligot'schen Methode, nahm aber die Reduktion des Uranochlorids in einem eisernen, cylindrisch ausgebohrten und durch einen Schraubendeckel verschliessbaren Gefässe vor, welches in Form und Grösse vollständig dem von Nilson und Peterson[2]) bei der Darstellung des Berylliums benutzten entsprach. In den Eisencylinder wird zunächst eine Schicht von ausgeglühtem Chlornatrium, dann kleingeschnittene Stückchen Natrium[3]) und hierauf wieder Chlornatrium gebracht; nachdem man das sehr hygroskopische Uranochlorid möglichst rasch in den Tiegel geschüttet hat, bedeckt man schliesslich das Ganze mit Chlornatrium, schraubt den erwärmten Deckel auf und erhitzt im Holzkohlenfeuer. Unterbricht man bei dunkler Rothglut des Tiegels die weitere Erhitzung, so erhält man das Uran im pulverförmigen Zustande; steigert man dagegen die Temperatur bis zur Weissglut des eisernen Gefässes, so findet sich das Uran im geschmolzenen Zustande in Form von mehr oder minder grossen silberglänzenden Kugeln. Der Tiegelinhalt wird zunächst, um die Reaktion von noch vorhandenem Natrium zu mässigen, mit Alkohol, später zur Entfernung des Chlornatriums mit Wasser ausgezogen; das zurückbleibende Uran wird hierauf mit Alkohol und Aether behandelt und schliesslich bei 100° getrocknet.

Die Ausbeute an Uran nach vorstehendem Verfahren ist nahezu quantitativ, das Metall absolut rein, wie aus folgenden Analysen von geschmolzenem Uran hervorgeht, welches, nach dem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure, in Uranylsulfid, dann in Urandioxyd und Schwefel und schliesslich durch Glühen in Uranoxydoxydul (Ur_3O_8) übergeführt und als solches gewogen wurde.

	Angew. Menge Ur	Gefunden Ur	In 100 Theilen gefunden Ur
1)	0.3566 g	0.3566 g	100 g
2)	0.2900 »	0.2902 »	100.07 »
3)	0.8432 »	0.8426 »	99.93 »

[1]) Compt. rend. 67, 507. Ann. Chem. Pharm. 149, 128.
[2]) Diese Berichte XI, 383.
[3]) Auf 10 Theile Uranochlorid 3—4 Theile Natrium.

Eigenschaften des Urans.

Die kurzen Mittheilungen Péligot's [1]) über einige Eigenschaften des Urans mögen durch folgende eingehendere Beschreibung des Verhaltens dieses Elements vervollständigt werden.

Das geschmolzene Uran besitzt einen silberähnlichen Metallglanz, lässt sich etwas hämmern, jedoch nicht zu dünnen Platten ausschlagen, zeigt eine bedeutende Härte, ist aber weicher als Stahl, durch welchen es geritzt wird; heftiger Schlag auf das Metall mittelst des Hammers ruft Funken hervor. Die glänzende Oberfläche des Urans bedeckt sich nach längerem Liegen desselben an der Luft mit einem stahlblauen Häutchen, welches später schwarz wird und vermuthlich aus Uranoxydoxydul besteht.

Das geschmolzene Uran verbrennt, auf einem Platinblech gelinde erhitzt, unter lebhaftem Erglühen und Funkensprühen, indem sich eine voluminöse Hülle von Uranoxydoxydul bildet, welche die inneren Metallschichten vor Verbrennung und Oxydation schützt. — Das durch Reduktion des Uranchlorids bei dunkler Rothglut erhaltene pulverförmige Uran besitzt eine grauschwarze Farbe und verbrennt, an der Luft oder im Sauerstoff erhitzt, je nach den angewendeten Mengen von Metall schon zwischen 150 und 170° mit grossem Glanze zu Uranoxydoxydul (Ur_3O_8). Bläst oder streut man etwas pulveriges Uran in eine nicht leuchtende Flamme, so bilden sich eine Unzahl weiss leuchtender Sternchen, eine Reaktion, welche die Flammenreaktionen anderer fein vertheilter Metalle an Glanz bei Weitem übertrifft. — Das pulverförmige Uran wird, im Chlorgas erhitzt, bei ungefähr 150° unter grosser Licht- und Wärmeentwickelung zum Theil in Uranochlorid ($UrCl_4$) übergeführt, indem sich eine geschmolzene Schicht dieser Verbindung bildet, welche die vollständige Chlorirung des Metalls verhindert. Bromdampf verwandelt Uran, welches auf ungefähr 240° erhitzt wurde, ohne Lichterscheinung theilweise in Tetrabromid. Durch Joddampf wird das Uran nur sehr schwierig unter Bildung einer kleinen Menge von Uranjodid angegriffen, dagegen verbrennt das genannte Metall, im Schwefeldampf erhitzt, unter Erglühen zu schwarzem Urandisulfid.

Während geschmolzenes Uran auch in der Wärme von Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.305) nur sehr langsam angegriffen wird, verwandelt sich das pulverige Uran in der Wärme unter Entwickelung von Stickstoffoxyd rasch in Uranylnitrat; rothe rauchende Salpetersäure wirkt auf das Metall in Pulverform schon in der Kälte heftig ein, auf das geschmolzene nur sehr langsam.

---

[1]) loc. cit.

Uran löst sich in verdünnter Schwefelsäure (specifisches Gewicht 1.15) langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung zu Uransulfat; concentrirte Schwefelsäure (specifisches Gewicht 1.85) wirkt in der Wärme auf Uran im feinvertheilten Zustande unter Schwefeldioxydentwickelung stark ein, während das geschmolzene Metall nur sehr schwierig angegriffen wird.

Starke und verdünnte Chlorwasserstoffsäure (specifisches Gewicht 1.19, resp. 1.11) lösen das Uran schon in der Kälte auf, indem sich zunächst unter stürmischer Wasserstoffentwickelung eine hyacinthrothe Lösung von Uransubchlorür [1]) (Ur_2Cl_6) bildet, welche nach und nach, rasch beim Schütteln an der Luft, eine rein grüne Farbe annimmt ($UrCl_4$).

Essigsäure (specifisches Gewicht 1.065), Kalium-, Natriumhydroxyd, Ammoniak sind ohne bemerkbare Einwirkung auf das Uran.

Aus Lösungen von Mercuri-, Silbernitrat, Cuprisulfat, Stanno-, Platini-, Aurichlorid scheidet das Uran rasch, zum Theil schon in der Kälte, die betreffenden Metalle ab; unter denselben Umständen bildet sich aus einer Lösung von Mercurichlorid ein Gemenge von Mercurochlorid und Quecksilber. —

Specifisches Gewicht. Péligot hatte das specifische Gewicht des von ihm dargestellten geschmolzenen Urans [2]) zu 18.4 ermittelt, während er später für von Valenciennes erhaltenes Metall [3]) die Zahl 18.33 fand.

Ich benutzte zu den Bestimmungen, um die Temperaturveränderungen des Wassers möglichst berücksichtigen zu können, ein mit Thermometer versehenes Pyknometer. Eine zunächst unter Anwendung dieses Gefässes ausgeführte Bestimmung des specifischen Gewichts von reinem geschmolzenem Silber ergab, bezogen auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum, die Zahl 10.412; die von anderen Autoren ermittelten Werthe schwanken zwischen 10.42 — 10.53.

Specifisches Gewicht des geschmolzenen Urans.

Angew. Menge Ur	Pyknom. mit H_2O	Temper.	Pyknom. m. H_2O u. Ur	Temper.	Spec. Gew. des Ur
1) 3.6611 g	32.1385 g	14.2°	35.6035 g	14.5°	18.681 g
2) 3.5082 »	32.1410 »	11.8°	35.4613 »	12.2°	18.685 »
3) 3.6358 »	32.1383 »	13.9°	35.5793 »	14.3°	18.690 »

Gewicht des Pyknometers für sich: 18.7872 g.

[1]) Näheres über diese Verbindung soll in einer späteren Abhandlung: »Zur Reduktion der Uranylsalze« mitgetheilt werden.

[2]) Compt. rend. 42, 73.

[3]) Compt. rend. 67, 507.

Das specifische Gewicht des Urans beträgt nach Vorstehendem, auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum bezogen, im Mittel 18.685, abgerundet 18.7, woraus sich als Atomvolumen des genannten Metalls die Zahl 12.8 berechnet.

Specifische Wärme des Urans.

Die specifische Wärme des Urans wurde mittelst des Bunsen-schen[1]) Eiscalorimeters bestimmt, nachdem mit demselben Apparat zunächst die specifische Wärme von reinem elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer ermittelt worden war.

	Angew. Menge von geschmolzenem Uran	Erhitzungs-temperatur	Specifische Wärme	Atomwärme (Ur = 240)
1)	1.887 g	98.7 °	0.0276	6.62
2)	3.3769 »	98.47°	0.0274	6.58
3)	3.7999 »	98.75°	0.02796	6.71

Die vorstehenden Bestimmungen ergaben als specifische Wärme des Urans im Mittel die Zahl 0.02765, woraus unter Zugrundelegung des Atomgewichts 240 für das Uran die mittlere Atomwärme 6.64 folgt, eine Zahl, welche der durchschnittlichen Atomwärme 6.4 der bei Mitteltemperatur dem Dulong-Petit'schen Gesetze gehorchenden Elemente sehr nahe steht.

Die Bestimmung der Dampfdichte flüchtiger Uranverbindungen einerseits und der specifischen Wärme des metallischen Urans andrerseits haben das übereinstimmende Resultat ergeben, dass die abgerundete Zahl 240 als Atomgewicht des Urans anzusehen ist, dass mithin diesem Elemente unter allen bekannten Grundstoffen das grösste Atomgewicht zukommt. Die geistreichen Speculationen Mendelejeff's, welche diesen Forscher vor ungefähr 11 Jahren veranlasst hatten, das frühere Atomgewicht des Urans 120 zu verdoppeln und dieses Element aus einer Reihe von Gründen mit Chrom, Molybdän und Wolfram in eine Gruppe des periodischen Systems zusammenzustellen, haben durch das Experiment im vollsten Maasse ihre Bestätigung gefunden.

Ich spreche schliesslich den HHrn. Reisenegger und Blümcke für ihre treffliche Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit meinen besten Dank aus.

[1]) Poggendorff's Annalen 141, 1.

169. C. Liebermann und A. Bollert: Zur Kenntniss des Anthramins.

(Eingegangen am 1. April.)

Zur Vereinfachung der von uns[1]) aufgefundenen Darstellung des Anthramins aus Anthrol und Acetamid versuchten wir zuvörderst von der Anthracenmonosulfosäure auszugehen, und in dieser in derselben Weise durch Erhitzen mit Ammoniak die Sulfurylgruppe durch Amid zu ersetzen, wie dies v. Perger bei der Umwandlung der Anthrachinonsulfosäure in Amidoanthrachinon ausführte. Doch veränderte sich die Anthracensulfosäure selbst bei 180° und bei Anwendung 25procentigen Ammoniaks nicht, während eine kleine Menge ihr beigemischter Anthrachinonsulfosäure in der That in Amidoanthrachinon übergegangen war. Dieser negative Verlauf bei der Anthracen- im Gegensatz zur Anthrachinonsulfosäure ist indessen sehr lehrreich, indem er an einem neuen Beispiel zeigt, in wie hohem Maasse die Anwesenheit der Anthrachinonsauerstoffe den Austausch substituirender Gruppen befördert.

Unerwarteter Weise gelang uns dagegen der Versuch, Anthrol mittelst Ammoniak in Anthramin zu verwandeln durch eine geringe Modification unserer früheren vergeblichen Versuche jetzt vollkommen, indem wir statt des alkoholischen wässriges Ammoniak anwandten. Erhitzt man reines, aus Alkohol umkrystallisirtes Anthrol mit soviel, etwa dem 60fachen 10procentigen Ammoniaks, dass das erst entstehende schwerlösliche Ammoniumsalz des Anthrols vollkommen in Lösung gehen kann, während einiger Stunden auf 250°, so verwandelt es sich in prächtige gelbe, das ganze Einschmelzrohr erfüllende Blättchen von reinem Anthramin. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ[2]). Durch 25procentiges Ammoniak wird dieselbe Umwandlung schon bei 200° bewirkt. Demnach tauscht das Anthrol sein Hydroxyl noch leichter gegen Amid aus, als die Naphtole. In einem vergleichenden Versuch mit 10procentigem Ammoniak bei 200° war α-Naphtol noch nicht, β-Naphtol nur zum geringen, dagegen Anthrol zum grössten Theil in

---

[1]) Diese Berichte XV, 226.

[2]) Auch die nach unserer früheren Mittheilung noch mangelhafte Ausbeute an anthracen- aus anthrachinonmonosulfosaurem Natron ist es mir in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Herrn Hagen jetzt gelungen, zu einer fast quantitativen zu gestalten. Der früher erwähnte Verlust beruhte darauf, dass ein Theil der Anthracenmonosulfosäure als schwerlösliches Zinksalz beim Zinkstaub zurückblieb. Dieser Antheil kann durch Auskochen des Zinkstaubes mit verdünnter Sodalösung leicht gewonnen werden. Hiernach verlaufen also die sämmtlichen Umformungen, welche von der Anthrachinonsulfosäure zum Anthrol und Anthramin führen, fast glatt.

die entsprechende Base übergegangen. α-Naphtol tauscht das Hydroxyl schwerer gegen Amid aus als β-Naphtol, das erstere war selbst bei 6stündigem Erhitzen mit 10procentigem Ammoniak auf 250° nicht verändert worden. Dagegen beginnt die Umwandlung des Anthrols zu Anthramin durch 10procentiges Ammoniak bereits bei 160°.

Auch die Darstellung von Anthramin aus Anthrol und Acetamid lässt sich gegenüber unserer früheren (l. c.) Vorschrift noch bedeutend vereinfachen, da zur Umwandlung statt des Erhitzens im zugeschmolzenen Rohre ein etwa 8stündiges Kochen von Anthrol und Acetamid am aufsteigenden Kühler genügt.

Die Sulfosäure des Anthramins wünschten wir darzustellen, um deren Fähigkeit zur Bildung von Azofarbstoffen im Vergleich zur Sulfanilsäure kennen zu lernen. Anthramin färbt sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure sehr dunkel; am zweckmässigsten ist es noch, für diesen Zweck Anthramin über stark rauchender Schwefelsäure stehen zu lassen. Auch so wird die Lösung sehr dunkel und für Farbzwecke weniger geeignet. Wahrscheinlich schien es uns, dass ein Hydrür des Anthramins bessere Eigenschaften zeigen möchte.

Anthraminhydrür, $C_{14}H_{11}.NH_2$. Es entsteht leicht, wenn man die alkoholische Lösung des Anthramins mit Natriumamalgam, unter bisweiliger Abstumpfung der alkalischen Reaktion durch verdünnte Essigsäure am aufsteigenden Kühler kocht, wobei die charakteristische Fluorescenz des Anthramins verschwindet. Die hinreichend concentrirte alkoholische Lösung wird hierauf allmählig mit Wasser versetzt, wobei sich die erst entstehende milchige Trübung bald in einen Niederschlag feiner Nadeln verwandelt, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Die Verbindung ist farblos, wird aber an der Luft sehr bald fleischfarben oder gelblich. Sie ist in Alkohol sehr leicht löslich, schmilzt durch vorheriges Zähwerden unscharf schon unter Wasserbadhitze und riecht nach Anthracenbihydrür.

	Gefunden	Berechnet
C	86.92	86.15 pCt.
H	6.92	6.67 »

Mit Säuren verbindet sie sich viel leichter als das Anthramin zu Salzen.

Salzsaures Anthramindihydrür, $C_{14}H_{11}.NH_2.HCl$, krystallisirt aus der erkaltenden Flüssigkeit in schwerlöslichen, glänzenden, weissen Nädelchen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	15.27	15.34 pCt.

Mit Arsensäure giebt diese Base dieselbe blaue Schmelze wie Anthramin. Amidoanthrachinon andrerseits giebt diese Reaktion nicht,

woraus folgt, dass die Wirkung der Arsensäure auf Anthramin nicht auf der Einführung der Chinonsauerstoffe beruhen kann.

Wie erwartet reagirt Anthraminhydrür gegen concentrirte oder rauchende Schwefelsäure viel glatter als Anthramin. Die entstehende Sulfosäure verhält sich in der Bildung von Azofarbstoffen der Sulfanilsäure ganz ähnlich. Der mit Resorcin entstehende Azofarbstoff färbt Seide und Wolle orange, der mit Anthrol sich bildende färbt die thierische Faser schön violettbraun.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

---

170. O. Hesse: Zur Kenntniss der Chinaalkaloide.

(Eingegangen am 3. April.)

Gegen Mitte März vorigen Jahres fand ich in den Mutterlaugen des Homocinchonidinsulfats ein neues Alkaloid, das manche Aehnlichkeit sowohl mit dem Homocinchonidin als auch mit dem Cinchonidin hatte, sich aber von diesen Alkaloiden besonders durch sein Verhalten zu Kaliumpermanganat in saurer Lösung unterschied. Ich habe dann später über meine bezügliche Untersuchung in Folge einer Mittheilung von Forst und Böhringer [1]) berichtet und zugleich angedeutet, dass das Hydrocinchonidin von Forst und Böhringer wahrscheinlich mit meinem Alkaloid identisch sei und dass dasselbe in dem von diesen Chemikern für chemisch rein bezeichneten Cinchonidin präexistire [2]).

Die hierauf von mir in dieser Richtung unternommene Untersuchung von thatsächlich reinem Cinchonidin ergab denn auch nicht die leiseste Spur von Hydrocinchonidin, während käufliches Cinchonidin von verschiedener Herkunft dasselbe in wechselnden Mengen lieferte, und weiterhin, dass das Hydrocinchonidin bezüglich seiner Eigenschaften mit meinem Alkaloid, das ich Cinchamidin nannte, vollständig übereinstimmte [3]).

Der einzige noch bestehende Unterschied zwischen Hydrocinchonidin und Cinchamidin würde daher nur in den betreffenden Formeln $C_{19}H_{24}N_2O$ resp. $C_{20}H_{26}N_2O$ zu suchen sein. Jedoch dürfte fragliche Differenz von keiner Bedeutung sein, da Forst und Böhringer, wie mir von unterrichteter Seite mitgetheilt wurde, das Hydrocinchonidin gar nicht analysirten, sondern sich bei der Aufstellung ihrer Formel nur von gewissen Betrachtungen leiten liessen.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1270.
[2]) Diese Berichte XIV, 1685.
[3]) Diese Berichte XIV, 1893.

Der Umstand, dass es mir möglich war, das fragliche Alkaloid ohne Anwendung von Kaliumpermanganat sehr leicht und in verschiedener Weise zu gewinnen, wie ich in meiner demnächst erscheinenden ausführlichen Mittheilung zeigen werde, veranlasste mich, nach dieser Richtung auch das Cinchonin, Conchinin und Chinin und zwar in verschiedenen Stadien ihrer Gewinnung zu prüfen.

Bei Cinchonin gab indess die bezügliche Untersuchung kein befriedigendes Resultat, was, wie ich glaube, davon herkommen mag, dass das Hydrocinchonin oder die fragliche, gegen Kaliumpermanganat resistente Base in den von mir zur Fabrikation von Chinin, Cinchonin u. s. w. verwendeten Chinarinden höchstens nur spurenweise vorkommt, sodass der sichere Nachweis der Präexistenz dieser Substanz (oder Substanzen) zur Unmöglichkeit wurde. Dagegen gelang es mir, das Vorkommen von Hydrocinchonin in einer als China cuprea bezeichneten, jedoch nicht zu der bezüglichen Fabrikation geeigneten Rinde direkt nachzuweisen. Die Zusammensetzung dieser Base entsprach der Formel $C_{19}H_{24}N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	77.02	76.93 pCt.
H	8.11	8.17 »

Die Eigenschaften dieser Base stimmen mit den betreffenden Eigenschaften, welche von Caventou und Willm, sowie von Skraup, am Hydrocinchonin beobachtet wurden, nicht überein; die Krystalle meines Hydrocinchonins schmelzen dagegen schon bei 256° C. (uncorr.). Auch bildet das saure Chloroplatinat dieser Base, verschieden von dem betreffenden Platinsalze des von Caventou und Willm entdeckten Hydrocinchonins, ein gelbes, amorphes Pulver, das nach

$$C_{19}H_{24}N_2O,\ PtCl_6H_2 + 2H_2O$$

zusammengesetzt ist.

Ob diese Unterschiede nur zufällig oder durch die Substanz selbst bedingt sind, wird voraussichtlich die weitere Untersuchung lehren.

Noch weniger günstig als wie bei Cinchonin gestaltete sich das Resultat bei Conchinin und Chinin, als zur Oxydation die fertigen Sulfate der beiden Alkaloide verwendet wurden.

An der Hand meiner am Cinchamidin gemachten Beobachtungen gelang es mir jedoch, aus den Mutterlaugen vom Conchinin- und Chininsulfat Fraktionen abzuscheiden, die in dem einen Falle reich an Hydroconchinin, in dem andern reich an Hydrochinin waren.

Das Hydroconchinin wurde von mir der Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$ entsprechend zusammengesetzt gefunden. Es bildet leicht verwitternde Prismen, welche bei 168° (uncorr.) schmelzen und sich leicht in heissem Alkohol und in Chloroform lösen, weniger in Aether. Die Auflösung der Base in verdünnter Schwefelsäure zeigt blaue Fluo-

rescenz, während die in verdünnter Salzsäure diese Eigenschaft nicht erkennen lässt. Diese Lösungen geben auf Zusatz von Chlor und überschüssigem Ammoniak dunkelgrüne Färbung.

Das neutrale Sulfat krystallisirt in zarten, farblosen Nadeln [1]), welche grosse Aehnlichkeit mit den Krystallen des Conchininsulfates haben. Wird es in derselben Weise mit Jodkalium geprüft wie Conchininsulfat, so wird das gleiche Resultat erhalten. Dagegen unterscheidet sich seine Auflösung in verdünnter Schwefelsäure von jener des Conchininsulfats durch ihre Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat.

Was nun das Hydrochinin betrifft, so entspricht die Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Substanz der Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	73.93	73.63 pCt.
H	7.96	7.97 »

Das Hydrochinin wird aus der blau fluorescirenden Auflösung in verdünnter Schwefelsäure durch Ammoniak in weissen, amorphen Flocken gefällt, die bald krystallinisch werden. Der Krystallwassergehalt der lufttrocknen Base betrug 7.75 pCt.; doch dürfte derselbe für wohl ausgebildete Krystalle höher gefunden werden. Das Alkaloïd schmilzt bei 168° C. (uncorr.), löst sich leicht in Alkohol und Aether und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungen amorph zurück. Es zeigt mit Chlor und überschüssigem Ammoniak die gleiche Reaktion wie Chinin, dagegen widersteht es der Einwirkung von Kaliumpermanganat in saurer Lösung auf längere Zeit.

Das saure Platinsalz ist ein amorpher, später krystallinisch werdender, gelber Niederschlag, welcher nach $C_{20}H_{26}N_2O_2$, $PtCl_6H_2 + 2H_2O$ zusammengesetzt ist.

Das neutrale Tartrat, $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2$, $C_4H_6O_6 + H_2O$, bildet farblose Prismen, welche sich schwer in kaltem Wasser lösen, jedoch leichter darin als die Krystalle des neutralen Chinintartrats.

Das neutrale Sulfat, $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2$, $SO_4H_2 + 8H_2O$, krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Es lenkt in saurer Lösung unter sonst gleichen Verhältnissen die Ebene des polarisirten Lichtes weniger stark ab als Chininsulfat. Bei $t = 15°$ und $p = 4°$ (wasserfreies Sulfat) gab es in wässriger, 4 Mol. Gewicht HCl haltender Lösung $(\alpha)_D = -222.5°$, woraus sich unter diesen Bedingungen für Hydrochinin $(\alpha)_D = -255.9°$ ergiebt.

---

[1]) Das neutrale Sulfat von Forst und Böhringer's Hydrochinidin (Hydroconchinin) bildet dicke, flächenreiche Krystalle, ist also nicht mit meinem Sulfat identisch.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne nicht vorher zwei andere Chinaalkaloide kurz berührt zu haben.

Das eine ist das Homochinin, das gleichzeitig von D. Howard und J. Hodgkin [1]), B. H. Paul und J. Cownley [2]) und von G. Whiffen [2]) in der China cuprea aufgefunden wurde. Diese Rinde enthält das fragliche Alkaloid sehr häufig, nach Hrn. J. A. Tod, der es schon im Herbst 1880 beobachtete, oft bis gegen 0.3 pCt.

Das zu meinen Untersuchungen dienende Material verdanke ich im Wesentlichen Hrn. Tod, der es gelegentlich bei seinen Untersuchungen von Cuprearinden gewann. Die Substanz wurde durch geeignetes Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Ihre Zusammensetzung entspricht, wenn bei 120° getrocknet, der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden	
C	73.54	73.67	73.16 pCt.
H	7.09	7.35	7.09 »

Das Homochinin krystallisirt aus wasserhaltigem Aether theils in platten Prismen, theils in Blättchen. Erstere enthalten 2 Mol. Krystallwasser, letztere anscheinend nur 1 Mol. Wasser.

		Berechnet	Gefunden		
Prismen:	$2H_2O$	10.44	10.88	10.40	10.00 pCt.
Blättchen:	H_2O	5.49			6.54 »

Das Homochinin schmilzt bei 177° C. (uncorr.); es löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether und krystallisirt aus letzterem, sofern es Wasser aufnehmen konnte. Sind wasserentziehende Mittel zugegen, so wird es anscheinend nur amorph erhalten.

Es löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz und färbt sich mit Chlor und überschüssigem Ammoniak ganz so wie Chinin.

Das Homochinin giebt mit mehreren Säuren leicht krystallisirende Salze, deren wässrige Lösung mit Jodkalium nur eine harzige Fällung liefert. Seine schwefelsaure Lösung entfärbt Kaliumpermanganat sogleich.

Das neutrale Tartrat krystallisirt in farblosen Nadeln, welche sich schwer in kaltem Wasser lösen.

Das neutrale Sulfat, $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2$, $SO_4H_2 + 6H_2O$, krystallisirt in kurzen Prismen, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen und leicht verwittern. (Gef. 12.50 und 13.37 pCt. H_2O, berechnet 13.07 pCt.) Da es bezüglich seiner Löslichkeit in Wasser

[1]) Pharm. Journ. Transact. (3) 12, 528.
[2]) Daselbst 497.

dem Chininsulfat fast gleichkommt, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass es auch im letzteren enthalten sein kann. Zum Nachweis von Homochininsulfat im Chininsulfat ist indess die von unserer Pharmakopöe gegebene Vorschrift zur Chininprüfung ganz unbrauchbar; dagegen hat sich die Liebig'sche Aetherprobe bewährt, wenn etwas mehr Aether genommen wird, als vorgeschrieben ist.

Das saure Chloroplatinat wird als ein gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten, der nach $C_{19}H_{22}N_2O_2$, $PtCl_6H_2 + H_2O$ zusammengesetzt ist. (Gef. 26.11 pCt. Pt und 1.95 pCt. H_2O, berechnet 26.42 pCt. Pt und 2.43 pCt. H_2O.)

Das zweite Alkaloid, das ich erwähnen möchte, ist das Cincholin. Vermischt man die Mutterlauge, welche bei der Darstellung von Chininsulfat zuerst erhalten wird, nach einander mit Seignettesalz und Rhodankalium, bis durch letzteres kein Niederschlag mehr entsteht, übersättigt die klare, hellgelb gefärbte Lösung mit Natronlauge und schüttelt die freigemachten Alkaloide mit Aether aus, so hinterlässt dieser bei seinem Verdunsten eine braune, leicht bewegliche Masse von eigenthümlichem Geruch. Aus dieser Masse gehen beim Kochen mit Wasser die vorhandenen flüchtigen Basen fort, die zweckmässig in verdünnter Salzsäure aufgefangen werden. Diese Lösung wird alsdann verdampft, der Rückstand mit Natronlauge vermischt und mit Aether extrahirt. Nachdem die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser gewaschen wurde, bringt man zu derselben tropfenweise ätherische Oxalsäurelösung, wobei das Cincholinoxalat als eine kleisterartige Masse niederfällt, die sich bald in glänzende Blättchen umsetzt.

Das aus dem Oxalat mittelst Natronlauge abgeschiedene Cincholin ist ein stark basisch reagirendes, blassgelbes Oel, leichter als Wasser und von schwachem, eigenthümlichem Geruche. Es löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, weniger in Wasser, kaum in Natronlauge. Es ist destillirbar, leicht namentlich mit den Wasserdämpfen, wird von Chlorkalk nicht gefärbt und löst sich leicht in Salzsäure, welche davon neutralisirt werden kann. Die neutrale Lösung ist geschmacklos und scheidet beim Verdunsten das Chlorhydrat in farblosen, meist quadratischen Blättchen aus. Mit Gold- und Platinchlorid giebt das Chlorhydrat nur harzige Fällungen.

Das Cincholin bildet mit Oxalsäure ein in Wasser sehr schwer lösliches Salz.

So weit heute über diese Base; in einer späteren Mittheilung werde ich dann auf die Zusammensetzung dieses Körpers zu sprechen kommen, den wohl die Natur bei der Bildung von Chinin nicht ganz verbraucht. Denn wir finden diesen Körper, soweit heute meine Erfahrung reicht, nur in solchen Rinden, die Chinin enthalten.

Das Gemisch von flüchtigen Chinaalkaloiden, wie es oben erhalten wurde, besitzt, wenn durch einmalige Destillation gereinigt, einen etwas an Chinolin erinnernden Geruch. Auf einen ähnlich riechenden Bestandtheil der Chinarinden habe ich schon früher [1]) aufmerksam gemacht. Vielleicht findet sich in den Chinarinden auch Chinolin vor, das bekanntlich in sehr naher Beziehung zum Cinchonin steht.

171. Ludwig Knorr: Ueber Piperylhydrazin.

[Aus dem chem. Laborator. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. April.)

Durch die im letzten Hefte dieser Berichte [2]) veröffentlichte Untersuchung des Hrn. C. Schotten über das Piperidin sehe ich mich veranlasst, die ersten Resultate einer auf Veranlassung von Hrn. Emil Fischer in München begonnenen Arbeit über das Piperylhydrazin mitzutheilen, um mir die Bearbeitung dieses Körpers zu sichern.

Bei der Reduktion des Nitrosopiperidins mit Zink und Salzsäure erhielt Wertheim regenerirtes Piperidin und Ammoniak.

Derselbe Vorgang findet nach der Angabe des Hrn. Schotten bei Anwendung von Natriumamalgam statt. Diese Beobachtung ist jedoch unvollständig, da im letzteren Falle neben Piperidin beträchtliche Mengen der entsprechenden Hydrazinverbindung entstehen. Das Natriumamalgam wirkt in diesem Falle ebenso wie Zinkstaub und Essigsäure, was auch E. Fischer schon längst für die gewöhnlichen Nitrosamine angegeben hat [3]).

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Nitrosokörpers in der Kälte allmählich mit einem Ueberschuss von Natriumamalgam, so erwärmt sich die Flüssigkeit ohne bemerkbare Wasserstoffentwicklung. Sobald der Geruch des Nitrosokörpers verschwunden war, wurde die Lösung vom Quecksilber abgegossen, mit Wasser verdünnt und destillirt. Das Destillat enthält neben kleinen Mengen von Piperidin und Ammoniak das Piperylhydrazin und in geringer Menge einen festen Körper vom Schmelzpunkt 45°, welcher trotz des abweichenden Schmelzpunktes mit dem von Schotten [4]) beobachteten identisch zu sein scheint und das dem Hydrazin entsprechende Tetrazon ist.

Zur Darstellung des Piperylhydrazins wird die Nitrosoverbindung am besten mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt.

[1]) Diese Berichte X, 2162.
[2]) Diese Berichte XV, 421.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 190, 152.
[4]) a. a. O.

30 g Nitrosamin werden mit 300 g Wasser und 135 g Zinkstaub versetzt und in der Kälte allmählich 140 g Essigsäure (50 pCt.) zugefügt. Nach ein- bis zweistündigem Stehen erwärmt man das Gemisch auf dem Wasserbade, bis der charakteristische Geruch des Nitrosamins ganz verschwunden ist, übersättigt dann die filtrirte Lösung mit concentrirter Aetzkalilösung und destillirt so lange, bis die übergehende Flüssigkeit Fehling'sche Lösung beim Kochen nicht mehr reducirt.

Aus dem Destillat schied sich auch hier ein krystallinischer Körper ab, welcher identisch ist mit dem später beschriebenen Dipiperyltetrazon.

Das filtrirte Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade bis zur Syrupsdicke eingedampft.

Der Rückstand, der beim Erkalten krystallinisch erstarrte, wurde in wenig heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten schied sich reines, salzsaures Piperylhydrazin in farblosen Nadeln ab.

Das Salz hat im Vacuum getrocknet die Formel:

$$C_5H_{10}N\cdots NH_2HCl.$$

	Berechnet	Gefunden
N	20.51	20.30 pCt.
Cl	26.01	26.03 »

Es schmilzt constant bei 162° und ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich.

Eine zweite unreine Partie derselben Verbindung erhält man beim Fällen der alkoholischen Mutterlauge mit Aether.

Die Ausbeute betrug etwa 80 pCt. der theoretischen Menge.

Die Spaltung des Nitrosamins in Ammoniak und Piperidin findet unter den oben angegebenen Bedingungen nur in ganz untergeordnetem Maasse statt.

Versetzt man die concentrirte wässrige Lösung des Hydrochlorats mit Alkali, so scheidet sich das Piperylhydrazin als farbloses Oel ab, welches, mit kohlensaurem Kali und wasserfreiem Baryt getrocknet, ungefähr bei 145° siedet. Die Bestimmung des Siedepunktes muss jedoch wiederholt werden, da die Base hartnäckig kleine Mengen von Wasser zurückhält.

Das Piperylhydrazin zeigt die grösste Aehnlichkeit mit den gewöhnlichen sekundären Hydrazinen.

Von Fehling'scher Lösung wird es erst in der Wärme oxydirt.

Durch Quecksilberoxyd wird es schon in der Kälte in's Tetrazon verwandelt.

Zur Gewinnung dieses Körpers löst man die Base in Aether und fügt unter Umschütteln einen Ueberschuss von gelbem Quecksilberoxyd zu. Beim Verdunsten der filtrirten ätherischen Lösung bleibt ein Oel, das in der Kälte erstarrt und zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt wurde.

Die farblosen Krystalle haben, im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung:

$$C_{10}H_{20}N_4.$$

	Berechnet	Gefunden
C	61.23	61.40 pCt.
H	10.20	10.29 »
N	28.57	28.13 »

Die Verbindung schmilzt bei 45°. Sie ist unzweifelhaft das Tetrazon dieser Reihe mit der Formel: $C_5H_{10}N{-}{-}N{=}{=}N{-}{-}NC_5H_{10}$.

In Wasser ist sie fast unlöslich, wird dagegen von Säuren leicht aufgenommen und beim Kochen dieser Lösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung vollständig zersetzt.

Die weitere Untersuchung dieser Körper behalte ich mir vor.

172. H. Klinger: Ueber Sulfobenzol[1]).

[Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 6. April.)

Sowohl von der Benzoësäure, als auch von der Essigsäure kennt man bis jetzt drei geschwefelte Aldehyde. Die drei Verbindungen der Fettreihe bilden sich direkt aus Aldehyd, wenn derselbe in geeigneter Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt wird; der flüssige Acetthialdehyd ist sowohl in die bei 100° schmelzende α-Modification, als auch in die β-Verbindung überführbar, welche bei 125° schmilzt und die sich auch in ganz glatter Weise aus der α-Verbindung erhalten lässt.

Einen ähnlichen engen genetischen Zusammenhang findet man bei den drei Benzothialdehyden nur zum Theil, nur zwischen der α- und β-Modification wieder. Die erstere, der amorphe, bei 80—85° erweichende α-Benzothialdehyd, entsteht durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium[2]) aus dem Benzaldehyd und verwandelt sich unter dem Einflusse von Jod, Säurechloriden, alkoholischer Salz- und Blausäure in den bei 225° schmelzenden β-Benzothialdehyd. Die γ-Modifikation dagegen steht mit den beiden vorerwähnten in keinem direkten Zusammenhang. Sie ist das, zuerst von Fleischer[3]) eingehender beschriebene Sulfobenzol, welches aus Benzalchlorid und Kaliumsulfhydrat erhalten wird und dem Boettinger neuerdings den Namen

[1]) Vergl. diese Berichte IX, 1893; X, 1877; XI, 1023.

[2]) Durch Schwefelammonium entsteht aus Benzaldehyd dieselbe Verbindung C_6H_5CHS wie durch Schwefelwasserstoff; durch die Einführung nur der 3 Bezeichnungen α, β, γ glaubte ich dies hinreichend deutlich ausgedrückt zu haben. Bei 95° ist die betreffende Verbindung völlig geschmolzen.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 140, 234. (1866).

Benzalsulfid beigelegt hat[1]). Nach Fleischer schmilzt diese Substanz bei 68—70°, nach Boettinger bei 70—71°, nach meinen Versuchen bei 69—70°; weder durch Jod, noch durch Säurechloride konnte ich dieselbe, wie ich auch schon früher mittheilte, in die β-Verbindung polymerisiren.

Dieses Sulfobenzol nun ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem Benzyldisulfid so ähnlich, dass ich auf die Vermuthung kam, beide Substanzen seien mit einander identisch und in der That hat sich diese Vermuthung vollkommen bestätigt.

In welcher Weise sich Benzyldisulfid aus Benzalchlorid und Kaliumsulfhydrat bilden kann, ist leicht einzusehen. In der ersten Phase der Reaktion entsteht Benzothialdehyd:

$$C_6H_5CHCl_2 + 2KSH = C_6H_5CHS + H_2S + 2KCl$$

und dieser wird alsdann durch Kaliumsulfhydrat ähnlich angegriffen wie Benzaldehyd selbt durch alkoholisches Kali, nur geht in diesem Fall die Reduktion nicht bis zum geschwefelten Alkohol, dem Benzylmercaptan, sondern sie bleibt bei dem Disulfid stehen:

$$3C_6H_5CHS + KHS = (C_6H_5CH_2S)_2 + C_6H_5CS_2K.$$

Verläuft die Einwirkung wirklich diesen Gleichungen entsprechend, so muss sich unter den Produkten der Reaktion Dithiobenzoësäure finden. Bereits Fleischer hat neben seinem Sulfobenzol eine Verbindung beobachtet, die saure Eigenschaften besitzt und welche er Disulfobenzol nennt. Derselben kommt nach ihm die Zusammensetzung $C_7H_6S_2$ zu und seiner Beschreibung nach (Fleischer stellte das Quecksilbersalz dar) ist dieselbe offenbar identisch mit Dithiobenzoësäure. Auch Beilstein macht in seinem Handbuch der organischen Chemie hierauf aufmerksam.

Wenn man auf 1 Molekül Benzalchlorid mindestens 7 Moleküle Kaliumsulfhydrat (in concentrirter alkoholischer Lösung) anwendet, so verläuft die Reaktion quantitativ im Sinne angegebener Gleichungen. Nach der Menge des ausgeschiedenen Chlorkaliums zu urtheilen, ist die Umsetzung schon nach ziemlich kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet, doch habe ich aus Vorsicht das Kochen 3—4 Stunden andauern lassen. Anfangs entwickelt sich Schwefelwasserstoff in reichlicher Quantität; die Lösung färbt sich braun; sie wird, nach Ablauf der angegebenen Zeit, vom Chlorkalium getrennt und von der Hauptmenge des Alkohols befreit. Ein Theil des Rückstandes erstarrt beim Behandeln mit Wasser zu einer gelblichen, krystallinischen Masse; ein anderer löst sich auf. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure Dithiobenzoësäure ab; ich habe ihr Bleisalz

[1]) Diese Berichte XII, 1057. Das hier mitgetheilte Verhalten des »Benzalsulfids« gegen Kalihydrat entspricht dem des Phenyldisulfids gegen das nämliche Agens. Vergl. Schiller und Otto, diese Berichte IX, 1637.

dargestellt, welches so ungemein charakteristisch aus Xylol in rothen Nadeln krystallisirt.

Die in Wasser unlösliche Krystallmasse liefert beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol glänzende, weisse Blättchen, welche bei 69—70° schmelzen und allen ihren Eigenschaften nach aus Benzyldisulfid bestehen. Den angegebenen Schmelzpunkt zeigte auch ein von Barbaglia herrührendes Präparat von Benzyldisulfid und ein von mir aus Benzylsulfhydrat zur Vergleichung dargestelltes; bei 66—67° (Märcker)[1]) schmolzen nur die nicht vollständig reinen Disulfide.

Die Identität von Sulfobenzol mit Benzyldisulfid wird aber besonders dadurch erwiesen, dass beide mit salpetersaurem Silber das nämliche, charakteristische Argentonitrat $(C_6H_5CH_2S)_2AgNO_3$ liefern. Märcker vermochte eine Silbernitratverbindung des Disulfids nicht zu erhalten; offenbar hat er mit zu verdünnten Lösungen gearbeitet. Vermischt man eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Disulfid oder Sulfobenzol mit einer ebensolchen von salpetersaurem Silber, so entstehen in der Flüssigkeit sehr bald glänzende Flöckchen, die aus concentrisch gruppirten, federartigen Krystallen zusammengesetzt sind; dieselben vergrössern und vermehren sich sehr schnell und bringen schliesslich die Lösung fast zum Erstarren. Diese Verbindung ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht eben schwer löslich; beim Eindampfen dieser Lösungen krystallisirt das Argentonitrat in angegebener Weise. Beim Trocknen schrumpft es zur filzigen Masse zusammen; es ist ziemlich lichtbeständig; ganz allmählich färbt es sich schwach grünlichgelb[2]).

An Stelle von Kaliumsulfhydrat kann man überdies auch Kaliumsulfid anwenden; es entwickelt sich alsdann nur sehr wenig Schwefelwasserstoff; im Uebrigen verläuft die Reaktion ganz wie oben beschrieben; so erhielt ich z. B. aus 10 g Benzalchlorid 4.8 g reines Benzyldisulfid; die theoretische Menge beträgt 5 g.

Diese Erfahrungen forderten nun zu Versuchen vor allen in zwei Richtungen auf: einmal musste constatirt werden, ob Benzalchlorid mit nur 2 Molekülen Kaliumsulfhydrat[3]) sich zu einem Benzothialdehyd umsetzt; dann, ob Benzothialdehyd durch Schwefelalkali wirklich in Benzyldisulfid und Dithiobenzoësäure verwandelt wird.

Das letztere findet denn auch bei dem *α*-Benzothialdehyd mit grosser Leichtigkeit statt. Diese Verbindung löst sich in heissem

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 136, 86.

[2]) Mit Bleiacetat habe ich weder in den Lösungen von Sulfobenzol noch in denen vom Disulfid Niederschläge erhalten; Quecksilberchlorid erzeugt nach einiger Zeit eine geringe, anscheinend amorphe Fällung.

[3]) Mit Kaliumsulfid werde ich noch Versuche anstellen.

alkoholischem Kaliumsulfhydrat allmählich auf und nach ein- bis zweistündigem Erhitzen ist die Umsetzung vollendet. Die Verarbeitung der braungelben Lösung geschieht wie oben angegeben; aus 10 g α-Benzothialdehyd und 10—15 g Kaliumsulfhydrat gewann ich 6.4 g reines Benzyldisulfid; die theoretische Menge beträgt 6.7 g.

Der β-Benzothialdehyd (Schmelzpunkt 225°) dagegen wird durch Schwefelalkali fast gar nicht verändert; nachdem ich 14 g des ersteren mit circa 15 g des letzteren (KSH in alkoholischer Lösung) 5—6 Tage am Rückflusskühler erhitzt hatte, waren 13.7 g des Thialdehyd unangegriffen geblieben; bei der grossen Schwerlöslichkeit desselben konnte dieses Resultat von vornherein erwartet werden.

Die Versuche, welche angestellt wurden, um zu constatiren, ob sich aus dem Benzalchlorid primär ein Benzothialdehyd bilde, haben ergeben, dass zwar nicht ein Thialdehyd selbst, wohl aber sehr wahrscheinlich das Sulfhydrat eines solchen und zwar $2C_6H_5CHS, H_2S$ entsteht. Behandelt man 1 Molekül Benzalchlorid mit 2 Molekülen Kaliumsulfhydrat (ich habe mit alkoholischen und mit wässrigen Lösungen gearbeitet; letzteren Falls fügte ich soviel Alkohol hinzu, dass sich das Benzalchlorid eben löste) so entstehen Chlorkalium, Schwefelwasserstoff, Dithiobenzoësäure und als Hauptprodukte Benzyldisulfid und ein rothes Oel, letzteres in vorwiegender Quantität. Diese beiden löste ich in viel heissem Alkohol auf; beim Erkalten scheidet sich das Oel zuerst wieder aus, während das Disulfid aus den Mutterlaugen, anfangs noch mit Oel gemengt und röthlich gefärbt, krystallisirt; nach mehrmaligem Umkrystallisiren ist es glänzend weiss und schmilzt bei 69—70°. Das Oel wurde zur Reinigung nochmals in heissem Alkohol aufgenommen; das beim Erkalten Ausfallende trocknete ich bei 150°. Es ist ziemlich dickflüssig, löst sich nicht in Wasser und wässrigen Alkalien und Säuren; von Alkohol wird es nur schwer, von Aether, Benzol, Chloroform leicht aufgenommen. Seine Zusammensetzung entspricht sehr annähernd der Formel $2C_6H_5CHS, H_2S$; wahrscheinlich enthält es noch geringere Quantitäten von Benzyldisulfid. Verdünnte Salpetersäure führt diese Substanz in Benzaldehyd und Schwefelsäure über[1]); mit rauchender Salpetersäure reagirt es unter furchtbarer Heftigkeit; ich habe daher die Carius'sche Methode der Schwefelbestimmung nicht anwenden können. Mit eingehenderer Untersuchung dieser Substanz bin ich noch beschäftigt.

Nach dem Mitgetheilten ist nun auch die Existenz der β-Thiobenzoësäure C_6H_5CSOH, welche Fleischer aus dem vermeintlichen Sulfobenzol C_6H_5CSH durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten haben will, wohl mehr als zweifelhaft; bekanntlich liefert Benzyl-

[1]) Auf diese Weise wurden die Schwefelbestimmungen ausgeführt.

disulfid bei dieser Oxydation Schwefelsäure, Benzaldehyd resp. Benzoësäure und Benzylsulfosäure; ein Gemenge der beiden letzteren Säuren hat wahrscheinlich Fleischer unter den Händen gehabt. Vielleicht gelingt es mir, die fragliche Säure aus dem *α*-Benzothialdehyd durch direkte Oxydation oder durch alkoholisches Kali darzustellen.

Die entsprechenden Versuche mit den Acetthialdehyden, ebenso wie solche aus Benzaldehyd die dem Benzyldisulfid analoge Sauerstoffverbindung darzustellen, sind noch nicht abgeschlossen.

173. H. Klinger: Ueber die Darstellung von Azoxybenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 6. April.)

Zu wiederholten Malen wurde im hiesigen Institute gefunden, dass sowohl die Methode von Rasenack[1]) als auch die von Schultz[2]) zur Darstellung von Azoxybenzol sich keineswegs durch Sicherheit der Resultate auszeichnen. Die grössere oder geringere Ausbeute an Azoxybenzol scheint von unbekannten Zufälligkeiten abzuhängen und in den bei weitem meisten Fällen[3]) wurden fast ausschliesslich die schon von Mitscherlich und Anderen beobachteten schwarzen schmierigen Substanzen erhalten, die mit isonitrilartig riechenden Körpern durchtränkt waren.

Diese ungünstigen Resultate veranlassten mich, die Einwirkung von Alkalialkoholaten auf Nitrobenzol von Neuem zu untersuchen, und zwar arbeitete ich zuerst mit alkoholischem Natriumäthylat und liess die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen, indem ich hoffte, auf diese Weise zu den noch unbekannten Mittelgliedern zwischen Nitrobenzol und Azoxybenzol, also zu $(C_6H_5NO)_2$, $(C_6H_3N)_2O_3$ zu gelangen oder zu Abkömmlingen der hypothetischen Hydrate $C_6H_5NO(OH)_2$, $C_6H_5N(OH)_4$.

Bis jetzt haben sich diese Erwartungen nicht erfüllt. Wenn man zu einer äthylalkoholischen Lösung von Natrium (1 Theil in 200 Theilen Alkohol) Nitrobenzol (1—6 Theile) hinzugefügt hat, so färbt sich die Flüssigkeit sehr schnell dunkel und es scheiden sich nach Verlauf mehrerer Stunden schwarze Massen ab, während Azobenzol und Azoxybenzol, gewöhnlich in nur geringer Quantität und neben

[1]) Diese Berichte V, 364.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 206, 328.
[3]) Vorzüglich bei Anwendung der Rasenack'schen Methode.

unverändertem Nitrobenzol und braun gefärbten Substanzen in Lösung bleiben. Die schwarzen Massen bestehen aus den Natronsalzen dunkel gefärbter Säuren, die bis jetzt nicht weiter untersucht worden sind.

Der ungünstige Verlauf dieser Versuche schien mir daher zu rühren, dass sich die Oxydationsprodukte des Aethylalkohols complicirend an der Reaktion betheiligten und ich durfte erwarten, bei Anwendung von Methylalkohol zu glatteren Resultaten zu gelangen. In der That hat sich diese Voraussicht vollkommen bestätigt.

10 Theile Natrium wurden in 250 Theilen Methylalkohol gelöst, 30 Theile reines, aus krystallisirtem Benzol dargestelltes Nitrobenzol zugefügt und dann wurde die Lösung 5—6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bis zum Sieden erhitzt[1]). Sie färbt sich braunroth und bleibt, wenn das Nitrobenzol rein war, vollkommen klar. Schliesslich destillirte ich den Methylalkohol aus dem Wasserbade ab; hierbei färbt sich die Lösung heller, Krystalle von Kaliumformiat scheiden sich aus und endlich bleibt eine öldurchtränkte, hellgelbe Masse zurück. Behandelt man dieselbe mit Wasser, so scheidet sich hellgelbes flüssiges Azoxybenzol ab und erstarrt sehr bald zu einem Krystallkuchen. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist dasselbe rein.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$4\,C_6H_5NO_2 + 3\,CH_3ONa = 2(C_6H_5N)_2O + 3\,HCO_2Na + 3\,H_2O,$$

und verläuft fast quantitativ. Aus 30 resp. 60g Nitrobenzol habe ich z. B. 22 und 23g, resp. 47 und 48 g Azoxybenzol erhalten, während sich die theoretischen Quantitäten auf 26 resp. 52 g belaufen. Ein geringer Theil des Nitrobenzols wird in noch nicht vollständig aufgeklärter Weise zersetzt. Wenn man die wässerige vom Azoxybenzol getrennte Lösung mit Schwefelsäure ansäuert, so bildet sich ein gelblicher Niederschlag und es entwickelt sich salpetrige Säure, doch ist die Menge des ersteren so gering, dass eine nähere Untersuchung desselben bis jetzt nicht möglich war.

Nach obiger Gleichung sollte für 7 Theile Nitrobenzol 1 Theil Natrium genügen; ich habe vorgezogen, einen Ueberschuss davon anzuwenden, da sonst die Reaktion zu träge verläuft; dasselbe findet in noch grösserem Maasse statt, wenn man das Natrium durch die aequivalente Menge Kalihydrat ersetzt.

p- und *o*-Nitrotoluol verhalten sich gegen Natriummethylat insofern verschieden von Nitrobenzol, als nicht die bis jetzt bekannten Azoxytolnole entstehen, sondern rothe, amorphe, indifferente Substanzen[2]) und Säuren, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen

---

[1]) Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Einwirkung nur äusserst langsam.

[2]) Vergl. Perkin, diese Berichte XIII, 1875.

ist. Auch *m*-Dinitrobenzol reagirt ganz glatt mit Natriummethylat, unter Bildung einer amorphen, gelben Substanz. — In gleicher Weise gedenke ich noch andere Nitrokörper, vor Allem auch Nitrosäuren zu untersuchen, ebenso wie an Stelle von Methylalkohol Gemische desselben mit höheren Alkoholen und diese selbst treten sollen. Die Einwirkung der Alkoholate scheint mit dem wachsenden Molekulargewichte der Alkohole an Heftigkeit zuzunehmen; so wird z. B. Natriumamylat von Nitrobenzol ganz ungemein lebhaft und unter plötzlichem Festwerden der ganzen Masse angegriffen.

174. Albert Fitz: Ueber Spaltpilzgährungen.

VII. Mittheilung.

(Eingegangen am 6. April.)

Bacillus butylicus.

Reincultur.

Die zur Cultur von Spaltpilzen bestimmten Flüssigkeiten müssen auf 110° C. erhitzt werden. Die Temperatur von 100° reicht zum Sterilisiren nicht aus, da es Spaltpilzsporen giebt, die dieser Temperatur widerstehen. Bequemer als in zugeschmolzenen Röhren nimmt man das Erhitzen auf 110° im Dampfkessel vor; er ist unentbehrlich, wenn es sich um eine grosse Zahl kleiner Versuchsfläschchen oder um eine grosse Flüssigkeitsmasse z. B. 6 Liter handelt, wie sie nothwendig ist, wenn man die Gährungsprodukte genauer untersuchen will[1]).

Als Culturflüssigkeiten nehme ich Lösungen von 3 pCt. Zucker, Mannit, Glycerin u. s. w. 1 p. m. Fleischextrakt nebst einer entsprechenden Menge von reinem Calciumcarbonat.

[1]) Mein Dampfkessel ist im Innern 54 cm hoch und 38 cm breit; er kann mittelst Siebböden je nach Bedürfniss in 1 oder 2 Etagen abgetheilt werden.

Die Angabe von Robert Koch, Gaffky und Löffler (Mittheilungen aus dem kaiserlichen Gesundheitsamt Bd. I, S. 322 ff.), dass Flüssigkeiten im Dampfkessel nur ausserordentlich langsam die Temperatur des Dampfes annehmen, kann ich nicht bestätigen. Die Zahlenangaben von Koch und Gen. sind physikalische Ungeheuerlichkeiten. Vermuthlich sind die von ihnen benutzten Maximumthermometer unbrauchbar, oder die Dampftemperatur wurde unrichtig bestimmt.

Der Raumersparniss wegen unterlasse ich die Beschreibung meiner Versuche über diesen Gegenstand, der von keinem weiteren Interesse ist. Das Anwärmen meines Dampfkessels bis zur Temperatur von 110° dauert je nach dem Gasdruck und der Menge der Flüssigkeit 30 bis 45 Minuten; alsdann wird er noch 30 Minuten lang auf dieser Temperatur erhalten.

Bevor die mit den Culturflüssigkeiten beschickten Kölbchen in den Dampfkessel eingesetzt werden, erhalten sie den Brefeld'schen Filtrirpapierverschluss, eine Kapsel, bestehend aus 3 bis 4 Blättern von möglichst dichtem Filtrirpapier. Ueber die Kapsel wird ein Kautschukbändchen gespannt.

Die sterilisirten Culturflüssigkeiten, in ein Thermostat von 37° gesetzt, bleiben monatelang pilzfrei.

Das Abnehmen der Kapseln zum Zwecke von Aussaaten oder von Probeentnahmen für die mikroskopische Untersuchung geschieht in einem geräumigen Glaskasten, in welchem die Luft stets mit Feuchtigkeit gesättigt ist und folglich Pilzkeime nur in minimaler Zahl suspendirt enthält.

Ich überzeugte mich davon, dass man sterilisirte Culturflüssigkeiten lange Zeit offen im feuchten Glaskasten stehen lassen kann, ohne dass Pilzkeime hineingerathen.

Der Boden des Glaskastens ist mit destillirtem Wasser bedeckt, die Seitenwände mit Filtrirpapier belegt, das eine grosse Oberfläche bildet, von dem aus das Wasser verdunsten kann. Einige Centimeter über dem Boden befindet sich ein zweiter durchlöcherter Boden.

Das Entnehmen von Proben geschieht mittelst Glasstäbe, die durch die Flamme gezogen und im feuchten Glaskasten erkaltet sind.

Um eine Reincultur eines gährungserregenden Spaltpilzes zu gewinnen, ist es unbedingt nothwendig, von einer einzigen Zelle als Aussaat auszugehen.

Man bestimmt in einer gewöhnlichen, noch unreinen Cultur mit Hülfe einer Zählkammer annähernd die Zahl der Spaltpilzzellen, die in einem Tropfen enthalten sind und verdünnt dann einen Tropfen so stark mit sterilisirtem, destillirten Wasser, dass im Durchschnitt auf 5 bis 10 Tropfen der verdünnten, gut gemischten Flüssigkeit eine Spaltpilzzelle kommt. Man sät dann in eine Serie von ca. 50 mit Culturflüssigkeit beschickten und sterilisirten Kölbchen je einen Tropfen aus und setzt sie alsdann in ein Thermostat von 37°. Von den 50 Kölbchen werden im Laufe der nächsten drei Wochen 5 bis 10 Kölbchen Pilzentwickelung zeigen. In einem jeden dieser Kölbchen wird die Pilzcultur unter sich einheitlich und rein sein, weil sie von einer einzigen Zelle abstammt. Man erhält so die verschiedenen Spaltpilze, die in der ursprünglichen unreinen Cultur enthalten waren, jeden für sich isolirt.

Hat man den Spaltpilz einmal rein, so ist es leicht, ihn bei weiteren Culturen rein zu erhalten. Verschiedene kleine Vorsichtsmaassregeln, die dabei zu beachten sind, sind so selbstverständlich, dass ich sie wohl nicht zu erwähnen brauche.

Temperaturoptimum.

Es wurden 4 Thermostate auf die Temperaturen 31°, 34°, 37°, 40° eingestellt. Während der ganzen Dauer der Versuche (4 Wochen) schwankte die Temperatur in der Regel nur um 0.1°, ausnahmsweise für kurze Zeit um 0.2°; bei einem der Thermostate kam auch einmal für kurze Zeit eine Abweichung von 0.3° vor.

Die Temperatur von Wasser, das sich in einem Kolben im Thermostat befindet, weicht von der aussen abgelesenen Temperatur um 0.1° bis 0.2° ab.

Das Temperaturoptimum wurde zu ermitteln gesucht durch die Gewichtsverluste der Gährflüssigkeiten.

Um Kork- oder Kautschukstöpsel zu vermeiden, wurde der Hals des Kolbens zu einer dünnen Röhre ausgezogen, rechtwinkelig gebogen und ein angemessen grosses, U-förmiges Chlorcalciumrohr damit verbunden, das am anderen Ende durch ein Kautschukventil geschlossen wurde.

Um zu prüfen, ob diese Vorrichtung überhaupt für den vorgesetzten Zweck brauchbar ist, wurden die vier Apparate mit destillirtem Wasser beschickt und 4 Tage lang in die Thermostate eingestellt. Mittelst der Wage, die ich für diese Versuchsreihe anwandte und die ein Uebergewicht von 0.1 g deutlich anzeigte, konnte eine Gewichtsänderung nicht constatirt werden. Die Versuchsanordnung war somit befriedigend brauchbar.

Es wurden nun die vier Kolben mit je 400 ccm Gährflüssigkeit (enthaltend 3 pCt. Glycerin, 1 p. m. Fleischextrakt und eine angemessene Menge Calciumcarbonat) beschickt und nebst den Kautschukröhrchen im Dampfkessel sterilisirt. Die Kolben wurden sodann auf die betreffenden Temperaturen gebracht, vorsichtig mit Aussaat von reinem *Bacillus butylicus* versehen, mit den Chlorcalciumröhren verbunden und gewogen.

Nach 4 Wochen betrugen die Gewichtsverluste in Grammen:

31°	34°	37°	40°
3.2	3.5	3.7	4.2.

Von den untersuchten Temperaturen ist somit 40° die günstigste.

Temperaturmaximum.

Es wurden zwei Thermostate auf die Temperaturen 42° und 46° eingestellt und zwei Kölbchen mit sterilisirten Glycerinfleischextraktlösungen[1]) eingesetzt. Nachdem die Kölbchen hinreichend lange darin verweilt hatten, um die betreffenden Temperaturen anzunehmen, wurden sie mit reiner Aussaat versehen.

[1]) Selbstverständlich enthielten die Kölbchen auch Calciumcarbonat.

Bei 42° trat Pilzvermehrung und stürmische Gährung ein. Bei 46° trat selbst nach 3 Wochen keine Pilzvermehrung ein; die Aussaat blieb regungslos. Letzteres Kölbchen wurde dann in ein Thermostat von 37° gebracht; alsbald trat Pilzvermehrung und Gährung ein. Die Grenze liegt also zwischen 42° und 46°. Zur genaueren Bestimmung der Grenze ging ich von 42° an aufwärts mit Intervallen von 0.4 bis 0.5°. Die Fähigkeit, sich zu vermehren und Gährung zu erregen, nimmt dabei *gradatim* ab. Soweit meine Versuche bis jetzt reichen, liegt die Grenze zwischen 45° und 45.5°; es ist übrigens wohl möglich, dass die Grenze ein wenig schwankt je nach dem Medium und je nachdem die Zellen der Aussaat bereits mehr oder weniger gut an die hohe Temperatur angepasst waren.

Tödtung der Dauersporen.

Die Dauersporen des *Bacillus butylicus* können die Siedetemperatur einige Minuten lang ertragen[1]). Die Zeit wurde ein wenig verschieden gefunden, wie es scheint, je nach dem Alter und der Qualität der Sporen und je nach dem Medium[2]).

Bei drei Versuchsreihen mit sterilisirten und mit reiner Sporenaussaat versehenen Glycerinfleischextraktlösungen wurden folgende Grenzen gefunden: 1) zwischen 3 und 5 Minuten, 2) zwischen 6 und 10 Minuten, 3) zwischen 15 und 20 Minuten.

Bei einer Mannitreihe lag die Grenze zwischen 6 und 10 Minuten.

Bei zwei Traubenzuckerreihen lag die Grenze in dem einen Fall zwischen 3 und 6 Minuten, in dem zweiten Fall zwischen 10 und 15 Minuten.

Die Dauersporen werden auch schon weit unter 100° getödtet, wenn sie genügend lange Zeit den betreffenden Temperaturen ausgesetzt werden.

Die Versuche wurden so gemacht, dass die Kölbchen mit Zimmertemperatur in Thermostate, die auf 70°, 80°, 90°, 95° eingestellt waren, verschieden lange Zeit gesetzt wurden[3]). Bei 95° liegt die Grenze zwischen 2 und 6 Stunden, bei 90° zwischen 6 und 11 Stunden, bei 80° zwischen 7 und 11 Stunden. Bei 70° ist nach 12 Stunden die Keimfähigkeit noch nicht vernichtet.

---

[1]) Die Flüssigkeiten wurden direkt über der Flamme zum Kochen erhitzt.

[2]) Vielleicht sind auch bei der Interpretation von Versuchen, die zu verschiedener Zeit gemacht werden, die kleinen durch verschiedenen Barometerstand bedingten Siedepunktsdifferenzen nicht ausser Acht zu lassen.

[3]) Einige Controllversuche ergaben, dass die Temperatur der Flüssigkeit im Kölbchen nach 1 Stunde noch 10° unter der Temperatur des Thermostaten ist.

Die gegebenen Zahlen beziehen sich auf Glycerinfleischextraktlösungen. In Traubenzuckerlösungen[1]) ist die Widerstandsfähigkeit geringer. Versuche, die gleichzeitig unter genau denselben Verhältnissen mit dem nämlichen Aussaatmaterial gemacht wurden, ergaben: Bei 95° sind nach 2 Stunden die Sporen in Glycerinlösung noch keimfähig, in Traubenzuckerlösung bereits todt. Bei 90° sind nach 6 Stunden die Sporen in Glycerinlösung noch keimfähig, in Traubenzuckerlösung todt.

Auch in Glycerinsalmiaklösungen[2]) sind die Sporen weniger widerstandsfähig als in Glycerinfleischextraktlösungen. So liegt für Glycerinsalmiaklösungen bei 90° die Grenze zwischen $2^1/_2$ und 3 Stunden, während sie für Glycerinfleischextraktlösungen zwischen 6 und 11 Stunden liegt.

Aethylalkoholgrenze.

Nach zwei orientirenden Vorversuchen wurde folgende Versuchsreihe gemacht. Es wurden 6 Kölbchen mit Glycerinfleischextraktlösung und steigenden Alkoholmengen beschickt. Das erste Kölbchen enthielt 3.5 Gewichtsprocente Alkohol, das zweite 4, die folgenden 4.5, 5, 5.5, 6.

Das erste Kölbchen (3.5 pCt.) zeigte 8 Tage nach der Aussaat Pilzvermehrung, nach weiteren 5 Tagen trat sehr schwache Gährung ein. Das zweite Kölbchen (4 pCt.) zeigte 13 Tage nach der Aussaat Pilzvermehrung; nach weiteren 6 Tagen trat eine kaum merkliche Gährung ein. Das dritte Kölbchen (4.5 pCt.) zeigte nach 16 Tagen Pilzvermehrung; Gährung trat nicht ein. In den übrigen Kölbchen war nach 3 Wochen, wo der Versuch abgebrochen wurde, keine Pilzvermehrung eingetreten.

Bei der Interpretation der Versuchsreihe ist zu beachten, dass Alkohol verdunstet, und zwar ist die Menge desselben beträchtlich.

Bei Beendigung der Versuchsreihe wurde in allen 6 Kölbchen das Gesammtvolumen Flüssigkeit und die Menge des noch vorhandenen Alkohols bestimmt; ich will nur die Zahlen anführen, die hier von Interesse sind. Das dritte Kölbchen enthielt noch 2.7 Gewichtsprocente Alkohol; das folgende Kölbchen, in welchem keine Pilzvermehrung mehr eingetreten war, noch 3.3.

Die Grenze liegt also zwischen 2.7 und 3.3 Gewichtsprocenten Alkohol.

---

[1]) Dieselben werden im Dampfkessel ziemlich stark gebräunt.

[2]) Man darf die Versuche erst nach mehreren Wochen abbrechen, da es zuweilen sehr lange dauert, bis die Sporen in Glycerinsalmiaklösung auskeimen.

Butylalkoholgrenze.

Nach einem orientirenden Vorversuch wurden 4 Kölbchen mit Glycerinfleischextraktlösung und steigenden Mengen von normalem Butylalkohol versehen; das erste Kölbchen enthielt 0.7 Gewichtsprocente, das zweite 0.9, das dritte 1.05, das vierte 1.2. Nach der Aussaat wurden die Kölbchen zugeschmolzen. Nach 3 Wochen wurde die Versuchsreihe abgebrochen. In dem ersten und zweiten Kölbchen war Pilzvermehrung (ohne merkliche Gährung) eingetreten, in dem dritten und vierten Kölbchen nicht.

Die Grenze liegt also zwischen 0.9 und 1.05 Gewichtsprocenten Butylalkohol.

Buttersäuregrenze.

Es wurden 3 Kölbchen mit Glycerinfleischextraktlösung und mit 0.05, 0.1 und 0.2 pCt. Buttersäure beschickt und mit Aussaat versehen. In dem ersten Kölbchen trat Pilzvermehrung ein, in dem zweiten und dritten nicht mehr.

Die Grenze liegt also zwischen 0.05 und 0.1 pCt. Buttersäure.

Glyceringrenze.

3 Kölbchen wurden mit Fleischextraktlösung, Calciumcarbonat und 15, 20, 25 pCt. Glycerin beschickt, sterilisirt und mit Aussaat versehen. In allen Kölbchen trat Pilzvermehrung ein, im dritten erst nach 4 Tagen. In den zwei ersten Kölbchen trat mässige Gährung ein, in dem dritten keine merkliche Gährung. Bei Beendigung der Versuchsreihe roch das erste und zweite Kölbchen stark nach Butylalkohol, das dritte äusserst schwach.

Die Glyceringrenze liegt also noch über 25 pCt.

Kleine morphologische Notizen.

Die Breite der Vegetationszellen variirt ziemlich je nach dem Alter und je nach der Zusammensetzung der Culturflüssigkeit; in jüngerem Zustand sind sie dünner als in späterem Alter; in eiweisshaltigen Nährlösungen sind sie dünn und lang; bei hohem Gehalt an Glycerin sind sie sehr dick.

Ziemlich auffallend ist die Aufbauchung der Zellen, die in der Regel (indess nicht immer) auf dem Höhepunkt der Gährung eintritt; sie erinnert sehr an einen ähnlichen Vorgang bei dem Schimmelpilz *Mucor racemosus*, bei welchem die Mycelzellen tonnenförmig anschwellen, sobald der in der Zuckerlösung absorbirte Sauerstoff verbraucht ist und in Folge dessen die Gährung beginnt.

In sehr seltenen Fällen bei ungünstigen Ernährungsbedingungen findet man Zellen, die wurstförmig und selbst hackenförmig gekrümmt sind.

Der Spaltpilz bildet keine Zoogloeamassen und keine Haut auf der Oberfläche.

Die Violettfärbung durch Jod findet nicht in jüngerem Zustand, sondern erst in späterem Alter statt, wenn die Zellen sich anschicken, in Dauersporen überzugehen.

In eiweisshaltigen Kulturflüssigkeiten erhält sich die Vegetationsform wochenlang, bevor sie sich anschickt, in Dauersporen überzugehen, ebenso in Kulturflüssigkeiten, die mit grossen Mengen von Glycerin, Aethylalkohol und Butylalkohol[1]) beschickt waren.

Zuweilen gehen die Vegetationszellen ausserordentlich rasch, schon 2 bis 3 Tage nach ihrer Bildung, in Dauersporen über, auch wenn alle Nährstoffe reichlich im Ueberschuss vorhanden sind; besonders ist dies der Fall bei dem Spaltpilz in der gährungsunfähigen Form[2]).

In sehr seltenen Fällen, wie es scheint unter abnormen Ernährungsbedingungen, erreichen einzelne Dauersporen die doppelte bis dreifache Länge der normalen; zuweilen sind diese langen Dauersporen schwach gekrümmt, wurstförmig.

Das Auskeimen der Dauersporen habe ich nicht direkt gesehen. Die Sporen schwellen nach Aussaat in frische Kulturflüssigkeit an, verlieren ihren Glanz und nehmen dreieckige Form an; aus letzterer ist mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass sie quer zur Längsaxe der Sporen auskeimen, ebenso wie die Sporen des ordinären aërobischen Heu-Bacillus nach Brefeld's Beobachtung.

Vergährbare Substanzen.

Von dem *Bacillus butylicus* werden in Gährung versetzt: Glycerin, Mannit, Rohrzucker.

In Lösungen von milchsaurem Kalk, milchsaurem Ammoniak, glycerinsaurem Kalk, Erythrit, äpfelsaurem Kalk, weinsaurem Kalk, weinsaurem Ammoniak, citronensaurem Kalk, Milchzucker, Quercit, chinasaurem Kalk vermehrt sich zwar der Spaltpilz, er erregt jedoch keine Gährung, d. h. er kann bei Abwesenheit von Sauerstoff in diesen Lösungen nicht leben.

Wie steht es nun bei den vergährbaren Substanzen mit den Gährungsprodukten? Sind die Gährungsprodukte verschieden je nach den vergährbaren Substanzen, oder sind sie die nämlichen und nur die relativen Mengen derselben verschieden? Bildet sich ausschliesslich Butylalkohol und keine Spur von Aethylalkohol, ausschliesslich Buttersäure und keine Spur von Essigsäure und Capronsäure? Bildet sich Bernsteinsäure?

---

[1]) Diese Beobachtung stimmt nicht mit einer früheren Angabe (diese Berichte X, 276); ich muss den Widerspruch einstweilen unaufgeklärt lassen.

[2]) Siehe weiter unten.

Es wurde eine Gährflüssigkeit hergestellt von 6 L Wasser, 180 g Glycerin, 0.1 g phosphorsaurem Kali, 0.02 g schwefelsaurer Magnesia, 1 g Salmiak und 30 g reinem Calciumcarbonat. Die Flüssigkeit wurde im Dampfkessel auf 110° C. erhitzt und nach dem Erkalten mit reiner Aussaat versehen.

Die Gährung dauerte 21 Tage. Alle vier Tage wurde mit der nöthigen Vorsicht eine Probe zur mikroskopischen Untersuchung entnommen; letztere ergab nichts Abnormes.

Die Menge des wasserfreien Rohalkohols betrug 14.6 g; er siedete bei 115—117½°, abgesehen von 0.4 g Vorlauf, der von 85° bis 115° überging. Mit 117½° war das Destillationskölbchen leer. Ausser Butylalkohol hatte sich also eine minimale Menge von Aethylalkohol gebildet.

Die nach dem Abdestilliren des Alkohols restirende Flüssigkeit wurde mit der nach der Menge des angewandten Calciumcarbonats berechneten Menge Salzsäure versetzt und destillirt.

Die Menge der flüchtigen Säure, durch Titriren bestimmt und als Buttersäure berechnet, betrug 31.3 g.

Aus dem letzten Destillat wurde zur Prüfung auf Essigsäure das Silbersalz dargestellt; es gab 64.7 pCt. Ag (essigsaures Silber verlangt 64.7 pCt. Ag); das Silbersalz, aus dem vorletzten Destillat, gab 62.3 pCt. Ag.

Die Hauptmenge der flüchtigen Säure wurde in bekannter Weise verarbeitet und der fraktionirten Destillation unterworfen; es ging fast Alles bei 160—165° über; die Menge der letzten von 165° bis circa 200° siedenden Fraktion betrug 1.2 g.

Die flüchtige Säure besteht also wesentlich aus Buttersäure; nebenbei hatte sich eine minimale Menge von Essigsäure und Capronsäure gebildet.

Aus dem nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säure bleibenden Rückstand ist die nichtflüchtige Säure mittelst Aether auszuschütteln; es ist das ausserordentlich zeitraubend; besser ist es, folgenden Weg einzuschlagen: Man fällt den Kalk mittelst Soda aus, engt das Filtrat ein, zuletzt auf dem Wasserbad zur Trockne und zieht wiederholt mit absolutem Alkohol aus. Das Kochsalz bleibt ungelöst; in Lösung gehen milchsaures Natron und Trimethylenalkohol. Nach dem Entfernen des Alkohols wird der Rückstand in Wasser gelöst, angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether nimmt Milchsäure und ein wenig Trimethylenalkohol auf. Das Zinksalz der Milchsäure wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren in farblosen, gut ausgebildeten Kryställchen erhalten. Die Menge betrug 5.11 g; dies entspricht 3.1 g Milchsäure. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
H_2O	18.36	18.1	18.2 pCt.
Zn	27.0	26.7	26.8 »

Nach dem Ausschütteln mit Aether wurde die rückständige Flüssigkeit mit Soda genau neutralisirt, eingeengt, zuletzt auf dem Wasserbad zur Trockne und wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Entfernen des Alkohols hinterblieb eine syrupförmige Flüssigkeit, die bei 213—217° siedete und ohne Zweifel identisch ist mit dem Freund'schen Trimethylenalkohol; die Menge desselben betrug 6.1 g. Für die Mannitgährung wurden 180 g Mannit und 45 g Calciumcarbonat angewandt. Die Gährung begann erst 11 Tage nach der Aussaat [1]) and dauerte 15 Tage. Die alle 3 bis 4 Tage vorgenommene mikroskopische Untersuchung ergab nichts Abnormes.

Die vergohrene Flüssigkeit reagirte sauer trotz des Ueberschusses von Calciumcarbonat [2]).

Das wässrige alkoholische Destillat reagirte sauer und enthielt 1.02 g Buttersäure.

Die Menge des wasserfreien Roh-Alkohols betrug 18.25 g; er siedete fast vollständig bei 116—118°; unter 116° von 85° an beginnend gingen nur einige Tropfen über. Mit 118° war das Destillationskölbchen leer.

Der Alkohol besteht also aus Butylalkohol mit einer Spur Aethylalkohol.

Die Menge der flüchtigen Säure, als Buttersäure berechnet, betrug 63.8 g. Das letzte Destillat gab ein Silbersalz mit 55.5 pCt. Silber (Buttersaures Silber verlangt 55.4 pCt. Silber). Die Hauptmenge der Säure wurde in bekannter Weise verarbeitet; sie siedete fast vollständig bei 160—164°; die letzten Tropfen gingen bei 165° über.

Die flüchtige Säure ist also ganz reine Buttersäure ohne Beimengung von Essigsäure und Capronsäure.

Die Menge des milchsauren Zinks beträgt 1.21 g entsprechend 0.73 g Milchsäure.

Nach dem Behandeln mit absolutem Alkohol wurde das Kochsalz mit 85procentigem Alkohol wiederholt ausgezogen; nach dem Entfernen des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt; es wurde so 0.01 g Bernsteinsäure gewonnen.

---

[1]) Bei Anwendung von Salmiak als stickstoffhaltigem Nährstoff und bei minimaler Aussaat findet die Pilzvermehrung anfangs zuweilen sehr langsam statt.

[2]) Bei mehrtägigem Stehen würde übrigens ohne Zweifel die Flüssigkeit neutral geworden sein.

Ausser milchsaurem und bernsteinsaurem Natron wurde von dem Alkohol eine kleine Menge einer braunen, schmierigen, hygroskopischen, in Aether unlöslichen Substanz, die Fehling'sche Lösung reducirt, ausgezogen.

Zur Rohrzuckergährung wurden 180 g Rohrzucker und 70 g Calciumcarbonat genommen. Die Gährung begann 8 Tage nach der Aussaat und dauerte 25 Tage.

Die vergohrene Flüssigkeit reagirte sauer; das alkoholische Destillat enthielt 0.3 g Buttersäure.

Die Menge des Rohalkohols betrug 0.92 g; er siedete fast vollständig bei 110—118°; unter 110° von 85° an beginnend gingen drei Tropfen über.

Der Alkohol besteht also wesentlich aus Butylalkohol.

Die Menge der flüchtigen Säure, als Buttersäure berechnet, betrug 80.4 g.

Das letzte Destillat gab ein Silbersalz mit 64.3 pCt. Ag; es ist also Essigsäure vorhanden. Die Hauptmenge der Säure siedete fast ganz bei 160—165°; eine minimale Menge ging bei 165—175° über; es ist also eine sehr kleine Menge Capronsäure vorhanden [1]).

Die Menge des milchsauren Zinks betrug 0.82 g, entsprechend 0.49 g Milchsäure.

Bernsteinsäure war nur spurenweise vorhanden.

Ausserdem war vorhanden eine kleine Menge einer braunen, schmierigen, hygroskopischen, Fehling'sche Lösung reducirenden Substanz.

Im folgenden stelle ich die Resultate, auf 100 Theile berechnet, übersichtlich zusammen:

Es gaben:	100 Glycerin	100 Mannit	100 Invertzucker
Butylalkohol	8.1	10.2	0.5
Buttersäure	17.4	35.4	42.5
Milchsäure	1.7	0.4	0.3
Bernsteinsäure . . .	—	0.01	Spur
Trimethylenalkohol . .	3.4	—	—
	30.6	46.0	43.3

[1]) Wie schon in früheren Mittheilungen erwähnt, entsteht bei all' diesen Gährungen eine Spur einer höheren, festeren Fettsäure, die mit den Wasserdämpfen flüchtig ist und das Destillat trübt. Speciell bei der Rohrzuckergährung war die Menge grösser, als bei der Glycerin- und Mannitgährung.

Die Verschiedenheiten der drei Gährungen treten vielleicht am deutlichsten hervor, wenn man folgende Vergleiche macht: Bei der Glyceringährung ist das Molekülverhältniss von Alkohol und Säure (Buttersäure und Milchsäure zusammengerechnet) wie 1 : 2, bei der Mannitgährung wie 1 : 3; bei der Rohrzuckergährung ist der Alkohol nur minimales Nebenprodukt.

Verlust der Fähigkeit, Gährung zu erregen.

Der *Bacillus butylicus* kann die Fähigkeit, Gährung zu erregen, d. h. bei Abwesenheit von Sauerstoff zu leben, durch verschiedene Einflüsse verlieren.

Einer dieser Einflüsse ist hohe Temperatur. Eine Serie von sterilisirten, mit reiner Sporenaussaat versehenen Glycerinfleischextraktlösungen wurden verschieden lange Zeit gekocht, nämlich 1, 3, 6, 10, 15, 20 Minuten. Nur in den zwei ersten Kölbchen trat Pilzvermehrung ein, in den übrigen waren die Sporen todt. In dem Kölbchen »1 Minute« trat Gährung ein, in dem Kölbchen »3 Minuten« dagegen nicht.

Bei einer anderen Versuchsreihe, wobei die nämlichen Zeiten eingehalten wurden, trat in den drei ersten Kölbchen Pilzvermehrung ein; in den übrigen waren die Sporen todt. In keinem einzigen der drei ersten Kölbchen trat Gährung ein.

Genau dasselbe Resultat gab eine Serie von Mannitfleischextraktlösungen; in den drei ersten Kölbchen trat Pilzvermehrung, aber keine Gährung ein; in den übrigen Kölbchen waren die Sporen todt.

Eine Serie Traubenzuckerfleischextraktlösungen (1, 3, 6, 10, 15, 20 Minuten ergab: In den vier ersten Kölbchen Pilzvermehrung, die zwei letzten todt. Die Kölbchen »1 Minute« und »3 Minuten« gähren; die Kölbchen »6 Minuten« und »10 Minuten« gähren nicht.

Eine andere Traubenzuckerserie (1, 3, 6, 10 Minuten) ergab: In den zwei ersten Kölbchen Pilzvermehrung, aber keine Gährung; die zwei letzten Kölbchen todt.

Die Fähigkeit, Gährung zu erregen, kann auch schon unter 100° verloren gehen.

Zwei Kölbchen mit Glycerinfleischextraktlösung wurden 2 und 6 Stunden lang in ein Thermostat von 95° eingesetzt. In dem Kölbchen »2 Stunden« trat Pilzvermehrung, aber keine Gährung ein; in dem Kölbchen »6 Stunden« waren die Sporen todt.

Eine Serie von Kölbchen mit Glycerinfleischextraktlösungen wurden 2, 2½, 3, 3½, 4, 4½, 5, 5½, 6, 11 Stunden in ein Thermostat von 90° eingesetzt. Mit Ausnahme des letzten trat in allen Kölbchen Pilzvermehrung ein. In den drei ersten Kölbchen trat Gährung ein mit deutlich abnehmender Intensität; in den übrigen Kölbchen trat keine Gährung ein.

Zwei Versuche bei 80° ergaben: Nach 7 Stunden tritt noch Pilzvermehrung, aber keine Gährung mehr ein.

Bei 70° ist nach 12 Stunden die Gährfähigkeit noch nicht aufgehoben.

Die Fähigkeit, Gährung zu erregen, wird ausser durch hohe Temperatur auch aufgehoben, wenn dem Spaltpilz sehr reichlich und andauernd Sauerstoff dargeboten wird.

Wenn man z. B. eine einzige Zelle in eine verhältnissmässig grosse Menge Kulturflüssigkeit aussät, so wird die Gährfähigkeit beträchtlich herabgestimmt und oft auch ganz aufgehoben.

Ebenso verhält es sich, wenn man den Spaltpilz bei sehr reichlichem Luftzutritt viele Generationen hindurch in einer Kulturflüssigkeit, in welcher er keine Gährung verursachen kann, kultivirt.

Es wurden vier grössere Kolben mit Fleischextraktlösung beschickt, sodass die Flüssigkeit nur eine dünne, der Luft reichlich ausgesetzte Schicht bildete. Die vier Kolben wurden sterilisirt und mitttelst eines Platindrathes eine minimale Aussaat in einen derselben gemacht. Nach vier Tagen wurde mittelst des Platindrathes eine Spur der Flüssigkeit in den zweiten Kolben übertragen; so wurde fortgefahren bis zum letzten Kolben. Von Letzterem wurde eine Aussaat in eine Glycerinfleischextraktlösung gemacht: es trat Pilzvermehrung, aber keine Gährung ein.

Derselbe Versuch wurde mit vier Kolben mit milchsaurer Kalkfleischextraktlösung gemacht, genau mit dem nämlichen Resultat.

Ferner wird die Gährfähigkeit herabgestimmt durch Kultur bei 45° C.

Die Analogie der gährungserregenden und der krankheiterregenden Spaltpilze ist in die Augen springend. Bei dem Spaltpilz der Hühnercholera und bei dem Milzbrandbacillus kann, wie Pasteur zeigte, die Fähigkeit Krankheit zu erregen gradatim herabgesetzt werden bis zur völligen Aufhebung, und zwar geschieht dies durch Kultur bei sehr reichlichem Sauerstoffzutritt.

Enzyme [1]).

Der *Bacillus butylicus* producirt ein Enzym, das den Rohrzucker inventirt. In eine sterilisirte Rohrzuckerfleischextraktlösung wurde eine minimale Aussaat gemacht und von Zeit zu Zeit Proben entnommen zur Prüfung mit Fehling'scher Lösung. 6 Stunden nach der Aussaat fand noch keine Reduktion statt; nach 24 Stunden wurde

[1]) Anstatt des ungeeigneten Ausdruckes »ungeformtes Ferment« oder »unorganisirtes Ferment« benutze ich das von Kühne vorgeschlagene Wort »Enzym«.

starke Pilzvermehrung, Beginn der Gährung und schwache Reduktion konstatirt. Nach 48 Stunden reducirte die Flüssigkeit sehr stark. Eine spätere Wiederholung des Versuches ergab das nämliche Resultat.

Milchzucker wird von dem Spaltpilz nicht in Gährung versetzt und zwar deshalb nicht, weil er kein Enzym bildet, das den Milchzucker hydratisirt. Durch Säure hydratisirter Milchzucker wird durch den Spaltpilz leicht in Gährung versetzt. Der Spaltpilz verhält sich also gegen den Milchzucker ebenso wie Bierhefe und *Mucor racemosus*. Beide letztere vermehren sich zwar in Milchzuckerlösung, erregen aber keine Gährung, weil sie kein Enzym bilden, das den Milchzucker hydratisirt; durch Säure hydratisirter Milchzucker wird durch sie leicht in Gährung versetzt. Sehr wahrscheinlich giebt es Spaltpilze, die ein Enzym produciren, das den Milchzucker hydratisirt; die alkoholische Gährung der Milch, die den Kumys liefert, ist vermuthlich so zu interpretiren: ein Spaltpilz und Bierhefe unterstützen sich gegenseitig; der Spaltpilz (der kein Gährungserreger zu sein braucht) bildet ein Enzym, das den Milchzucker hydratisirt, und die Bierhefe vergährt dann den hydratisirten Milchzucker.

Der Spaltpilz producirt kein Enzym, das den Harnstoff hydratisirt[1]). Zwei Kölbchen mit Harn wurden bei gewöhnlichem Druck 10 Minuten lang gekocht[2]); eines der Kölbchen wurde nach dem Erkalten mit Aussaat versehen; das andere diente als Kontrolle. Der Spaltpilz vermehrte sich gut und ging nach einiger Zeit in Dauersporen über. Bei Beendigung des Versuches war der Harn kaum merklich alkalisch. Der Kontrollharn blieb pilzfrei.

---

[1]) Ich rechne die sogenannte Harnstoffgährung nicht zu den Gährungserscheinungen; sie gehört zu einer ganz anderen Klasse von Erscheinungen, nämlich zu den Hydratationen. — Der Harnstoffspaltpilz bildet ein Enzym, das den Harnstoff hydratisirt, ähnlich wie viele niedere Pilze ein Enzym produciren, das den Rohrzucker invertirt. — Mit Unrecht werden von einigen Autoren die Gährungserscheinungen und die Hydratationen zusammengeworfen und dadurch bei Fernerstehenden, die nicht in der Lage sind sich ein selbstständiges Urtheil über diese Dinge zu bilden, eine heillose Konfusion erzeugt. — Die Gährungserscheinungen und die Hydratationen sind chemisch und physiologisch ganz heterogene Dinge; das Zusammenwerfen rührt wohl nur von dem äusserlichen Umstand her, dass man zufälliger- und unzweckmässigerweise in beiden Fällen das Agens mit dem nämlichen Wort »Ferment« bezeichnete.

[2]) Im Dampfkessel sterilisirter Harn konnte zu dem Versuch nicht verwendet werden, da bei 110° der Harnstoff schon zersetzt wird; auch in diesem alkalischen Harn vermehrt sich der Spaltpilz gut und geht nach einiger Zeit in Dauersporen über.

Der Spaltpilz bildet kein Enzym, das Stärke verzuckert. Es wurde ein Gemenge von Wasser, Stärke, Fleischextrakt und Calciumcarbonat im Dampfkessel sterilisirt und nach dem Erkalten mit Aussaat versehen. Der Spaltpilz vermehrt sich gut; es tritt jedoch keine Verzuckerung und folglich auch keine Gährung ein. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt mit dem nämlichen Resultat.

Ich erinnere hierbei daran, dass ich früher einen Spaltpilz unter den Händen hatte, der Stärke, die nicht einmal verkleistert zu sein braucht, rasch und stürmisch vergährt. Ohne Zweifel wird dabei die Stärke zuerst verzuckert durch ein von dem Spaltpilz producirtes Enzym.

Der Spaltpilz producirt ein Enzym, das unlösliche Eiweissstoffe langsam löst. Serum-Albumin, frisch bereitetes Fibrin, Kleber, fettfreies Caseïn wurden mit Wasser und Fleischextrakt im Dampfkessel sterilisirt und nach dem Erkalten mit Aussaat versehen. Im Laufe der nächsten Wochen wurden die Substanzen langsam gelöst bis auf einen kleinen Rest. Es fand keine Gasentwickelung statt; es trat kein Fäulnissgeruch auf. Diese Versuche erinnern sehr an den Vorgang beim langsamen Reifen des Käses, das ebenfalls, wie es scheint, durch ein von Spaltpilzen producirtes Enzym bedingt wird und wobei, wie es scheint, das Caseïn hydratisirt wird.

Nach einigen Wochen wurden die Flüssigkeiten untersucht: sie *reagiren alkalisch*, sie *zeigen nicht* die Biuretreaktion; beim Kochen findet keine Ausscheidung statt, beim Kochen nach dem Ansäuern nur eine geringe Trübung; durch absoluten Alkohol findet Fällung statt.

In den Kontrollkölbchen waren die Substanzen unverändert geblieben.

Säet man den Spaltpilz in sterilisirte Milch, so vermehrt er sich darin gut. Die Milch wird nicht sauer, sie kann es auch nicht werden, denn der Spaltpilz bildet, wie ich oben zeigte, kein Enzym, das den Milchzucker hydratisirt. Die Milch wird im Gegentheil alkalisch. Das Caseïn wird ebenso verändert wie in dem oben beschriebenen Versuch. Die Milch nimmt ein eigenthümliches Aussehen an; sie bildet nämlich, abgesehen von der aufschwimmenden Fettschicht und einem geringen Bodensatz, eine nur schwach trübe, fast klare und durchsichtige Flüssigkeit, welche nach dem Ansäuern nur eine geringe Trübung giebt. Die ebenfalls im Dampfkessel sterilisirte Kontrollmilch hat ein normales Aussehen und giebt nach dem Ansäuern eine starke Fällung.

Strassburg, Privatlaboratorium.

175. H. Klinger: Ueber eine Bildungsweise von Trimethylsulfinjodür.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 7. April.)

Wenn man gut getrocknetes und gepulvertes, durch Fällung dargestelltes Arsensulfür mit der 5 fachen Menge von Jodmethyl ungefähr 20 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so entstehen neben rothen und grünschwarzen, krystallisirten Verbindungen, welche Arsen, Jod, Schwefel und Methyl enthalten, reichliche Quantitäten von Trimethylsulfinjodür, $(CH_3)_3SJ$, die sich dem Gemenge durch heissen Alkohol entziehen lassen. Aus 20 g Schwefelarsen erhielt ich z. B. 5—6 g Trimethylsulfinjodür. Hierbei bildet sich jedoch nicht Arsenjodür; die Umsetzung verläuft also nicht nach der Gleichung

$$As_2S_3 + 9(CH_3)J = 3(CH_3)_3SJ,$$

sondern sie bleibt wahrscheinlich bei der Bildung von Arsensulfojodür stehen.

Die betreffenden Versuche, die auch mit den Schwefelverbindungen anderer Schwermetalle ausgeführt werden sollen und zum Theil schon ausgeführt sind, wurden unternommen, um zu erfahren, ob sich der Schwefel in diesen Sulfiden resp. Sulfüren ebenso vierwerthig verhält, wie z. B. im Methylsulfid und im Thioharnstoff. In der That habe ich schon sulfinartige Verbindungen vom Antimon und Arsen erhalten; um mir die Untersuchung derselben zu reserviren, erlaube ich mir vorstehende vorläufige Mittheilung.

---

176. H. v. Pechmann: Ueber Condensationsprodukte zweibasischer Fettsäuren.

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

(Eingegangen am 12. April.)

Im Jahre 1871 nach der Entdeckung der künstlichen Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Phenolen auf mehrbasische Säuren entstehen, hat Baeyer[1]) sogleich auf die Aehnlichkeit aufmerksam gemacht, welche zwischen denselben und vielen natürlichen, im Pflanzenreiche vorkommenden Farbstoffen besteht. Jene künstlichen Farbstoffe, von denen bis jetzt allein die Phtaleïne genauer untersucht sind, erschienen nach der damals geltenden Auffassung als symmetrisch con-

[1]) Diese Berichte IV, 457.

stituirte Ketone. Diese Anschauung, zu welcher namentlich die Analogie geführt hatte, welche man in der Entstehungsweise der genannten Körper einerseits und der des Sulfobenzids aus Schwefelsäureanhydrid und Benzol andererseits zu erkennen glaubte, wurde von Baeyer[1]) in der Form ausgesprochen, dass man bei diesen Farbstoffen die Bestandtheile in zwei Gruppen theilen kann, die Phenole einerseits, welche, da ihre Gegenwart offenbar der Grund der Färbung der genannten Körper ist, als der »chromogene Bestandtheil« bezeichnet wurden und andererseits die Säuren, welche jene zusammenhalten und als »Bindesubstanz« fungiren. Er hebt dabei ausdrücklich hervor, dass wohl ein grosser Theil der natürlichen und besonders die Holzfarbstoffe eine diesen Produkten der Synthese analoge Constitution besitzen, und dass »ihre Synthese kaum noch Schwierigkeiten bieten dürfte, wenn die Natur der Bindesubstanz und des chromogenen Bestandtheiles festgestellt ist«.

Unterdessen hatten weitere Untersuchungen, insbesondere das Studium des Phenolphtaleïns zu Resultaten geführt, welche die bis dahin herrschende Auffassung der Phtaleïne als Ketone als unhaltbar erkennen liessen, und welche im Jahre 1879 Baeyer[2]) in den Stand setzten, den Nachweis zu führen, dass die Phtaleïne zu einer eigenthümlichen Klasse anhydridartiger Verbindungen gehören, als deren einfachster Repräsentant das Phtalid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>O,$$

betrachtet werden kann, von dem sie sich dadurch ableiten, dass die zwei Wasserstoffe der CH_2-Gruppe durch Phenolreste vertreten werden. Die Constitution des Phtalids, welches eine Zeit lang irrthümlich für den Aldehyd der Phtalsäure gegolten hatte, war kurz vorher durch die Untersuchungen von Hessert[3]) aufgeklärt worden.

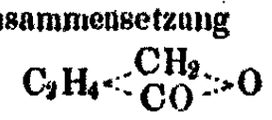
Während so die Natur der Phtaleïne eine vollständige Aufklärung erfahren hatte, war die Zusammensetzung solcher Farbstoffe, welche statt des Restes der Phtalsäure die Reste fetter Säuren als Bestandtheile enthalten mussten, auf's Neue in Frage gestellt worden. Erst der Entdeckung der Lactone durch Fittig war es zu verdanken, dass auch die chemische Natur dieser Verbindungen in ein neues Licht gestellt wurde.

Der einfachste Repräsentant dieser Körpergruppe ist das bekanntlich schon früher von Saytzeff[4]) als ein Reduktionsprodukt der Bernsteinsäure dargestellte und anfänglich für den Aldehyd der Bernstein-

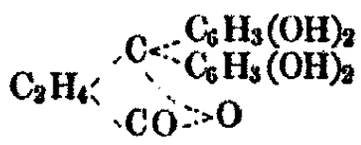
---

[1]) Diese Berichte IV, 664.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 202, 36.
[3]) Diese Berichte X, 1445; XI, 237.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 171, 258. — Diese Berichte XIII, 1061.

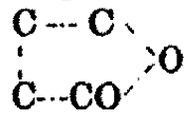
säure gehaltene Butyrolacton. Erwägt man nun, dass das Butyrolacton, welches sich in seiner Zusammensetzung



vom Phtalid nur dadurch unterscheidet, dass bei ihm »das zwischen der Lactonbindung befindliche Kohlenstoffpaar nicht dem Benzol, sondern einem fetten Kohlenwasserstoff angehört«, auch seinem ganz chemischen Charakter nach das Analogon des Phtalides ist, sowie dass es zur Bernsteinsäure in derselben Beziehung steht wie das Phtalid zur Phtalsäure; erwägt man ferner, dass die durch Condensation der Bernsteinsäure mit Phenolen entstehenden Farbstoffe nach ihrem ganzen Verhalten ebenso wie die Phtaleïne eine Anhydridgruppe enthalten müssen, so darf man nicht mehr zögern, dieselben als die Analoga der Phtaleïne und als Derivate des Butyrolactons, daraus entstanden durch Vertretung der zwei Wasserstoffatome der dem Anhydridsauerstoff zunächst gelegenen CH_2-Gruppe durch Phenolreste, zu betrachten. Demzufolge kommt dem einzigen hierhergehörigen, bis jetzt näher bekannten Farbstoffe, dem von Baeyer zuerst aus Bernsteinsäure und Resorcin gewonnenen, später von Nencki und Sieber[1]) unter dem Namen Succinylfluoresceïn beschriebenen Körper nicht die von den letzteren ihm zugeschriebenen Ketonformel, sondern zweifellos die Formel



zu. Ebenso werden die meisten der Farbstoffe, welche sich durch Combination der Phenole mit einer grossen Zahl anderer mehrbasischer Fettsäuren, wie der Maleïnsäure, Weinsäure, Citronensäure, Campersäure u. a. darstellen lassen, sowie endlich auch viele natürliche Farbstoffe ihre Stelle unter den Abkömmlingen des Butyrolactons finden, insofern in allen Fällen sie wenigstens den »Lactonring«



enthalten. Man könnte diese Farbstoffe deswegen als Lactonfarbstoffe bezeichnen.

Es sind nun in neuerer Zeit zahlreiche Versuche zur Synthese derartiger Körper gemacht worden, worunter besonders die Arbeiten von Rosicki[2]), Nencki und Sieber[3]), Wittenberg[4]), W. Schmid[5]),

---

[1]) Journal für prakt. Chemie 23, 537.
[2]) Diese Berichte XIII, 208.
[3]) Journal für prakt. Chemie 23, 147, 537.
[4]) Journal für prakt. Chemie 24, 125.
[5]) Journal für prakt. Chemie 23, 546; 25, 81.

Fraude[1]) zu erwähnen sind. Wenn nun dabei auch das gesteckte Ziel, nämlich die künstliche Darstellung natürlicher Farbstoffe, noch nicht erreicht worden ist, so laden doch die bis jetzt erhaltenen Resultate nach mancher Richtung zu einem weiteren Studium ein.

Eine der merkwürdigsten Eigenschaften der Phtaleïne ist es bekanntlich, *in Folge einer eigenthümlichen Reaktion in eine neue Klasse* von Farbstoffen, die sogenannten Phtalideïne, überzugehen, von welchen durch die Untersuchungen von Baeyer[2]) über das Diphenylphtalid und von Buchka[3]) über Galleïn und Cöruleïn nachgewiesen ist, dass sie als Phenyloxanthranole, also als Derivate des Phenylanthracens zu betrachten sind.

Eine besondere Wichtigkeit würden die Lactonfarbstoffe nur dann gewinnen, wenn es sich herausstellte, dass sie unter geeigneten Bedingungen eine der Oxanthranolreaktion entsprechende Umwandlung erleiden könnten, weil dadurch der Weg zu einer neuen Klasse wahrscheinlich ziemlich beständiger Farbstoffe gebahnt wäre, welche insofern noch ein weiteres Interesse verdienten, als sie, wie man bei einiger Ueberlegung erkennen wird, Abkömmlinge eines Phenylnaphtalins sein müssten.

Stellt man eine Betrachtung an über die Natur der Vorgänge, welche sich beim Uebergang der Phtaleïne in Phenylanthracenderivate abspielen, so erkennt man, dass das Charakteristische dieser Reaktion in der bei der Umwandlung der Phtaline in Phtalidine unter Wasserabspaltung und Kohlenstoffverkettung stattfindenden Bildung eines neuen Benzolringes und zwar des mittleren Benzolringes im Anthracen zu suchen ist, ein Process, welcher sich, worauf schon Baeyer[4]) hingewiesen hat, in einfacherer Weise bei der Ueberführung der Orthobenzoylbenzoësäure in Anthrachinon wiederholt.

Wenn nun die Lactonfarbstoffe wirklich die Fähigkeit besitzen, sich in Derivate des Phenylnaphtalins überführen zu lassen, so muss bei dieser Reaktion eine ganz ähnliche Ringbildung, und zwar die Bildung des zweiten im Naphtalin angenommenen Benzolringes stattfinden. In diesem Falle müsste aber dieselbe Reaktion unter Bildung von Naphtochinon bei einem Körper wiederkehren, welcher zu den Lactonfarbstoffen in derselben Beziehung steht, wie die Orthobenzoylbenzoësäure zu den Phtaleïnen, und aus diesem Grunde kann also das Studium einer solchen Verbindung und ihres Verhaltens gegen Condensations-

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2558.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 202, 36.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 209, 249.
[4]) Diese Berichte XII, 644.

mittel auch zu wichtigen Aufschlüssen über die Natur der Lactonfarbstoffe führen.

Unter den Körpern, welche diesen Bedingungen entsprechen, nimmt vor allen das Interesse in Anspruch die im experimentellen Theil beschriebene Benzoylacrylsäure, welche die Zusammensetzung

$$\begin{matrix} CH\cdots CO\cdots C_6H_5 \\ \vdots\vdots \\ CH\cdots COOH \end{matrix}$$

besitzt. Die Condensation dieser Verbindung zu α-Naphtochinon wird durch die Formel:

$$\begin{matrix} CH\cdots CO\cdots C_6H_5 \\ \vdots\vdots \\ CH\cdots COOH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH\cdots CO \\ \vdots\vdots \\ CH\cdots CO \end{matrix} > C_6H_4$$

veranschaulicht, ein Vorgang, welcher, wie man bei Betrachtung der folgenden Gleichung erkennen wird:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO\cdots C_6H_5 \\ COOH \end{matrix} - H_2O = C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C_6H_4$$

dem Uebergang der Orthobenzoylbenzoësäure in Anthrachinon vollständig entspricht.

Wenn es nun gelingt, aus der Benzoylacrylsäure im Sinne jener Formel unter Wasserabspaltung α-Naphtochinon darzustellen, so wäre damit nicht nur eine glatte Naphtalinsynthese und nebenbei auch ein neuer Beweis für die gebräuchliche Naphtalinformel gefunden, sondern es würde, wie oben begründet worden ist, auch die Aussicht eröffnet sein, von den Lactonfarbstoffen aus zu einer neuen vom Phenylnaphtalin abstammenden Klasse von Farbstoffen zu gelangen, sowie endlich dadurch für die Constitution der ersteren eine neue Stütze zu gewinnen.

Obwohl die Untersuchung, welche durch die Ferien eine unliebsame Unterbrechung erlitten, noch nicht zu dem gewünschten Abschluss geführt hat, so ist doch schon so viel Material angehäuft, dass eine vorläufige Mittheilung darüber stattfinden kann.

Benzoylacrylsäure $C_6H_5\cdots CO\cdots CH{=}CH\cdots COOH$.

Diese Säure entsteht nach der von Friedel und Crafts für die Einführung von Benzol in die Anhydride zweibasischer Säuren gefundenen allgemeinen Methode durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Maleïnsäureanhydrid und Benzol. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird die Verbindung in Form weisser, atlasglänzender Blättchen erhalten, welche bei 64° schmelzen und Krystallwasser enthalten; einmal geschmolzen liegt ihr Schmelzpunkt bei 96—97°. Aus Benzol krystallisirt die Säure in Blättchen, aus Toluol in centimeterlangen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 99° gefunden wurde. Die

Analyse gab 68.6 pCt. Kohlenstoff und 4.5 pCt. Wasserstoff, während die Formel 68.3 pCt. Kohlenstoff und 4.5 pCt. Wasserstoff verlangt. Sie ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer nur in kaltem Wasser und Ligroïn.

Durch Erwärmen mit Alkalien, Barytwasser oder kohlensaurem Natron wird sie an den Stellen der doppelten Bindung gespalten und dadurch in Acetophenon und Glyoxylsäure, resp. Glycolsäure und Oxalsäure verwandelt. Eine analoge Spaltung erleidet die Cinnamylameisensäure $C_6H_5 \cdots CH = CH \cdots CO \cdots COOH$ von Claisen und Clarapède[1]), welche dabei in Bittermandelöl und Brenztraubensäure zerfällt.

Durch Erwärmen mit Phenol und Schwefelsäure geht die Benzoylacrylsäure, wie die Benzoylbenzoësäure, in einen rothen Farbstoff über.

Naphtochinon konnte bis jetzt noch nicht aus ihr gewonnen werden. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie nicht angegriffen. Mit concentrirter Schwefelsäure oder Zinnchlorid wurden keine fassbaren Produkte erzielt. Durch mässiger wirkende Condensationsmittel dagegen, wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, oder durch vorsichtiges Zusammenbringen mit Phosphorpentachlorid und Erhitzen des farblosen Reaktionsproduktes oder endlich auch durch blosses Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt wird sie in ein rothes Produkt verwandelt, welches sofort durch seine hervorragenden physikalischen Eigenschaften das Interesse auf sich gezogen hatte. Die beste Methode zur Darstellung dieser schönen Verbindung besteht darin, dass man die Säure mit 1 bis 2 Theilen Essigsäureanhydrid einige Zeit am Rückflusskühler kocht oder im verschlossenen Rohr auf 150—160° erhitzt, bis eine reichliche Ausscheidung glänzender, rother Nadeln und Blättchen stattgefunden hat. Dieselben werden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und successive mit Eisessig, Alkohol und Aether gewaschen.

Der neue Körper, dessen Ausbeute im günstigsten Fall 45 pCt. der angewandten Säure manchmal auch viel weniger betrug, bildet, wie gesagt, glänzende, dünne Blättchen oder Nadeln von rubinrother Farbe. Den meisten Lösungsmitteln ertheilt er eine rosenrothe Färbung, ohne jedoch in beträchtlicher Menge darin aufgenommen zu werden. Die Lösung in Benzol, besonders nach dem Vermischen mit etwas Ligroin, zeigt eine schöne, goldgelbe Fluorescenz. Das geeignete Lösungsmittel, um ihn umzukrystallisiren, ist siedendes Xylol, woraus er sich beim Abkühlen in rothen, bronceartig schimmernden Blättchen abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt etwas über dem Siedepunkt der concentrirten Schwefelsäure; bei 270° beginnt der Körper in rothen, gefranzten Blättchen zu sublimiren. Gefunden wurden 76.4 pCt. Kohlenstoff

[1]) Diese Berichte XIV, 2473.

und 3.8 pCt. Wasserstoff. Die Formel $C_{10}H_6O_2$, welches die Zusammensetzung des Naphtochinons ist, verlangt 75.96 pCt. Kohlenstoff und 3.8 pCt. Wasserstoff.

Zur weiteren Charakteristik der Verbindung sind folgende Reaktionen von Wichtigkeit. Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure bleibt dieselbe anfangs farblos, nach kurzer Zeit jedoch beginnt sich der Körper mit kornblumenblauer Farbe zu lösen. Aus einer solchen Lösung wird er durch Wasser unverändert in rothen Flocken gefällt. Beim Erhitzen geht die Farbe allmählich in Roth über, und wenn man nun mit Wasser versetzt, so entsteht eine röthliche, intensiv grün fluorescirende Lösung, aus welcher Aether nichts aufnimmt; durch Alkalien verschwindet die Färbung.

In Alkalien ist der Körper unlöslich. Beim Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub geht er langsam farblos in Lösung. Durch Erhitzen mit Essigsäure und Zinkstaub entsteht ein farbloses, krystallisirendes Reduktionsprodukt, welches beim Liegen an der Luft, sowie durch Eisenchlorid wieder roth wird.

Von alkoholischer Kalilauge wird er schon in der Kälte leicht mit schön rother Farbe gelöst. Beim Erwärmen schlägt die Farbe *in ein schmutziges Braun um. Aus der rothen Lösung* wird durch Ansäuern ein Körper in gelben Flocken gefällt, der sich in Alkalien wiederum mit rother, beim Erwärmen verschwindender Farbe löst. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird daraus der rothe Körper regenerirt.

Beim Destilliren über Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff, der sich mit Pikrinsäure verbindet. Erhitzt man jedoch nur mit sehr wenig Zinkstaub, so entwickeln sich gelbe Dämpfe, welche zu schönen, gelben Nadeln condensirt werden. Diese neue Verbindung hat ebenfalls sehr charakteristische Eigenschaften. Sie beginnt bei 290° zu sublimiren, schmilzt erst über 300° und destillirt bei stärkerem Erhitzen unzersetzt. Sie löst sich in Benzol, leichter in Xylol mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz. In Alkalien ist sie unlöslich. Beim Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub geht sie farblos in Lösung. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in Roth übergeht; versetzt man jetzt mit Wasser, so entsteht eine röthliche, grün fluorescirende Lösung. Die procentische Zusammensetzung ist wenig oder nicht verschieden von der des rothen Schiefers; es wurden 76.4 pCt. Kohlenstoff und 3.9 pCt. Wasserstoff gefunden.

Aller Wahrscheinlichkeit nach sind die beiden beschriebenen Körper durch Aneinanderlagerung zweier Moleküle Benzoylacrylsäure entstanden und vielleicht den kohlenstoffreicheren Chinonen an die Seite zu stellen; ihr weiteres Studium wird darüber näheren Aufschluss geben.

Bromadditionsprodukt der Benzoylacrylsäure. Dasselbe entsteht durch Zusammenbringen der berechneten Menge Benzoylacrylsäure und Brom in Chloroformlösung. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Krystallen, welche bei 135° schmelzen. Ueber diese Verbindung, deren weitere Untersuchung von grossem Interesse zu werden verspricht, kann vorläufig nur mitgetheilt werden, dass daraus durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, wobei sich Brom und Bromwasserstoff entwickeln, ein Körper gewonnen werden konnte, welcher mit Wasserdämpfen flüchtig ist und denselben einen stechenden, chinonartigen Geruch ertheilt. Er bildet feine, gelbe Nädelchen und schmilzt bei 100—101°. Vielleicht liegt hier ein Naphtochinon vor.

Toluylacrylsäure, $CH_3 . C_6H_4 . CO . CH:CH . COOH$.

Diese Säure entsteht durch Einwirkung von Maleïnsäureanhydrid auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid, bildet bei 138° schmelzende Blättchen und gleicht in allen Eigenschaften der Benzoylacrylsäure. Sie war aus folgenden Gründen dargestellt worden.

Bei Zugrundelegung der Prismenformel des Benzols ist nach den heutigen Anschauungen durch das Eingreifen des endständigen Kohlenstoffatoms einer viergliedrigen Seitenkette des Benzols in den Benzolring nicht blos in der Weise denkbar, dass sich das vierte Kohlenstoffatom der Seitenkette mit dem zu der letzteren in der Orthostellung befindlichen Kohlenstoff des Benzols verbindet, sondern auch dadurch, dass diese Vereinigung an der Parastelle stattfindet. Da der beschriebene rothe Körper die Zusammensetzung eines Naphtochinons zu besitzen scheint, ohne aber mit einem der bekannten identisch zu sein, so war die Möglichkeit denkbar, dass er ein neues Isomeres derselben sei, aus der Benzoylacrylsäure dadurch entstanden ist, dass die Seitenkette nicht an der Orthostelle, sondern in der eben geschilderten Weise an der Parastelle in das Benzol eingegriffen habe.

Um diese Frage zu entscheiden, war es nur nöthig, eine Benzoylacrylsäure, in welcher die Parastelle durch eine Atomgruppe, wie Methyl, schon besetzt und dadurch vor dem Eingriff der Seitenkette geschützt ist, auf ihr Verhalten gegen gelind Wasser entziehende Mittel zu prüfen. Wenn dieselbe dabei in ein Condensationsprodukt verwandelt wird, welches der unter denselben Umständen aus der Benzoylacrylsäure entstehenden Verbindung entspricht, konnte daraus der Schluss gezogen werden, dass auch bei der letzteren eine Condensation an der Parastelle nicht stattgefunden haben kann. Der Versuch hat nun in letzterem Sinne entschieden. Die Toluylacrylsäure, welche, wie aus den Untersuchungen von Friedel und Crafts über die Toluylbenzoësäure[1]) zweifellos hervorgeht, die Methylgruppe

[1]) Bulletin de la soc. chim. 35, 505.

in der Parastelle enthält, liefert bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, sowie auch schon beim Erhitzen für sich, einen rothen Körper, der sich von dem oben beschriebenen, aus der Benzoylacrylsäure dargestellten kaum unterscheidet.

Benzoylpropionsäure, $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH$.

Diese Säure bildet sich neben anderen Produkten bei der Reduktion der Benzoylacrylsäure. Viel leichter wird sie nach der Friedel-Crafts'schen Methode aus Bernsteinsäureanhydrid gewonnen. Sie krystallisirt aus Benzol in glänzenden Blättchen, aus Wasser in gefiederten, flachen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 115—116°. Die Säure ist schon von Bucker[1]) dargestellt worden, deren Beschreibung nichts hinzuzufügen ist.

Ein Naphtochinon konnte bis jetzt nicht gewonnen werden. Beim Erhitzen für sich destillirt sie theilweise unzersetzt, theilweise wird sie in ein rothes Produkt verwandelt, aus dem nichts Fassbares isolirt werden konnte. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bildet sich, wie bei der Benzoylbenzoësäure, ein in perlmutterglänzenden Blättern krystallirendes, bei 91° schmelzendes, gemischtes Säureanhydrid. Dieses reagirt auf Benzol und Aluminiumchlorid unter Salzsäureentwickelung; ob auf diesem Wege das Diphenylbutyrolacton entsteht, ist noch nicht genauer untersucht worden. Die Benzoylbenzoësäure geht, wie ich gezeigt habe, unter diesen Umständen glatt in Diphenylphtalid[2]) über. Kocht man die Benzoylpropionsäure längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so entsteht eine rothgefärbte Flüssigkeit; ein dem Condensationsprodukt der Benzoylacrylsäure entsprechender Körper ist nicht daraus gewonnen worden. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet die Benzoylpropionsäure eine farblose Lösung, welche beim Erhitzen roth wird und durch Verdünnen mit Wasser in eine bräunliche, grünfluorescirende Flüssigkeit verwandelt wird.

Reduktionsprodukte der Benzoylpropionsäure. Kocht man die Benzoylpropionsäure längere Zeit mit 50procentiger Essigsäure und Zinkstaub, versetzt dann mit Wasser und krystallisirt einige Male aus Weingeist um, so erhält man einen schön krystallisirenden Körper, der bei 165° schmilzt und bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig ist. Er ist unlöslich in Alkalien. Die Verbindung ist noch nicht weiter untersucht.

Unterwirft man dagegen die Benzoylpropionsäure der Reduktion mit Natriumamalgam, so entsteht eine Phenyloxybuttersäure, $C_6H_5 . CH(HO) . CH_2 . CH_2 . COOH$, oder Benzhydrylpropionsäure.

---

[1]) Bulletin de la soc. chim. 35, 17.

[2]) Diese Berichte XIV, 1865.

Ueber diese Säure ist kürzlich von Burcker[1]) berichtet worden. Er stellte sie ebenfalls durch Reduktion der Benzoylpropionsäure dar und schildert sie als einen bei 30—31° schmelzenden und unzersetzt bei 235° siedenden Körper, was mit meinen Beobachtungen nicht übereinstimmt, da ich gefunden habe, dass sie wie alle γ-hydroxylirten Fettsäuren nach dem Freimachen aus ihren Salzen unter Wasserabspaltung leicht in ein inneres Anhydrid, das Phenylbutyrolacton, übergeht.

Phenylbutyrolacton $\begin{matrix} CH_2 . CH . C_6H_5 \\ | \quad\quad\quad -O. \\ CH_2 . CO \end{matrix}$

Dieses Lacton wurde schon von Fittig[2]) aus der Isophenylcrotonsäure $C_6H_5 . CH = CH . CH_2 . COOH$ erhalten, aber noch nicht näher beschrieben. Bei seiner Darstellung aus der Benzoylpropionsäure war in folgender Weise verfahren worden. Die Säure wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und mehrere Stunden lang mit etwas mehr als der zur Reduktion erforderlichen Menge Natriumamalgam in Berührung gelassen. Dann wurde angesäuert und einige Tage stehen gelassen. Als dann das schon anfänglich ausgeschiedene Oel noch nicht erstarrt war, wurde die wässerige Flüssigkeit abgegossen, das Oel mit verdünntem Ammoniak durchgeschüttelt und der darin unlösliche Theil in Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers stieg das Thermometer rasch bis über 300° und von 305—320° ging fast alles unzersetzt über. In eine Kältemischung gebracht erstarrte das Destillat zu einer festen, krystallinischen Masse, deren Schmelzpunkt bei 34—35° lag. Eine Analyse gab 73.8 pCt. Kohlenstoff und 6.0 pCt. Wasserstoff, statt 74.1 pCt. Kohlenstoff und 6.2 pCt. Wasserstoff.

Das Lacton ist unlöslich in kaltem, ein wenig löslich in heissem Wasser, wornus es sich unter milchiger Trübung in Form von Oeltröpfchen abscheidet. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig ist es leicht löslich. Von verdünnter Natronlauge und kohlensaurem Natron wird es in der Kälte nicht angegriffen, beim Kochen verschwindet es allmählich. Aus dieser Lösung werden durch Säuren Oeltropfen gefällt, welche sich auch in der Kälte wieder in Soda lösen; hat man jedoch längere Zeit stehen gelassen oder einige Minuten lang gekocht, so sind sie unlöslich in alkoholischen Flüssigkeiten geworden.

Eine interessante Veränderung erleidet das Lacton durch concentrirte Schwefelsäure. Löst man es nämlich in concentrirter Schwefelsäure auf, wobei eine geringe Temperaturerhöhung wahrgenommen

---

[1]) Diese Berichte XV, 360.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 208, 121.

wird, und versetzt dann mit Wasser, so fällt in dichten, farblosen Flocken ein neuer Körper aus. Derselbe besitzt den Charakter einer Säure und löst sich unter Aufbrausen in kohlensauren Alkalien. Durch Kochen mit Alkohol wird er ätherificirt. Beim Erhitzen für sich schmilzt er und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter starkem Aufblähen. Von Essigsäureanhydrid wird er nicht angegriffen. Beim Abdampfen mit Salpetersäure entsteht keine Phtalsäure, weshalb er kein Naphtalinderivat sein kann.

Benzoylcrotonsäure $C_6H_5CO.C(CH_3):CH.COOH$.

Die Darstellung dieser Säure ist in der Absicht geschehen, aus ihr ein Condensationsprodukt zu gewinnen, welches dem aus der Benzoylacrylsäure erhaltenen rothen Körper entspricht. Da sich aber bald zeigte, dass die Reinigung desselben Schwierigkeiten bot, wurden die diesbezüglichen Versuche wieder eingestellt.

Die Benzoylcrotonsäure gewinnt man ebenfalls nach der Friedel-Crafts'schen Methode aus Citraconsäureanhydrid. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde sie in centimeterlangen, dünnen, glänzenden Spiessen erhalten; auch aus Ligroïn krystallisirt sie sehr hübsch. Der Schmelzpunkt liegt bei 113°.

Durch den Eintritt von Benzol in Citraconsäureanhydrid können zwei verschiedene Verbindungen entstehen, je nachdem das Benzol an den der Methylgruppe zunächst gelegenen oder den davon entfernteren Ketonkohlenstoff tritt, wie die beiden Formeln

$$\begin{matrix} C(CH_3).CO.C_6H_5 \\ \| \\ CH.COOH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C(CH_3).COOH \\ \| \\ CH.CO.C_6H_5 \end{matrix}$$

veranschaulichen. Wie die Benzoylacrylsäure so wird nun auch diese Säure durch Kochen mit Alkalien an der Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung gespalten, und es ist dadurch ein Mittel an die Hand gegeben, zwischen jenen beiden Formeln zu entscheiden. Als Spaltungsprodukte einer Verbindung, welche der ersten Formel entspricht, werden Propiophenon und Glyoxylsäure, die weiter in Glycol- und Oxalsäure verwandelt werden wird, auftreten, als Spaltungsprodukte eines nach der zweiten Formel zusammengesetzten Körpers aber Acetophenon und Brenztraubensäure, resp. deren Zersetzungsprodukte. Der Versuch hat für die erste Formel entschieden.

Die Zersetzung der Säure geschah durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Keton wurde als Propiophenon erkannt; es erstarrte in einer Kältemischung nicht, siedete bei 205—209° und enthielt 80.7 pCt. Kohlenstoff und 6.9 pCt. Wasserstoff, statt 80.6 pCt. Kohlenstoff und 7.5 pCt.

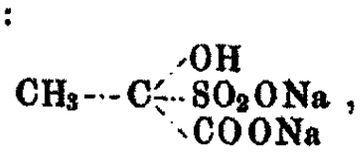
Wasserstoff. Auf dem Boden des Kolbens hatte sich oxalsaures Baryum als schwerlösliches, weisses Pulver abgeschieden. Nachdem dasselbe genau mit der zur Bindung des Baryums erforderlichen Menge heisser, verdünnter Schwefelsäure zersetzt war, schied sich aus dem Filtrat die Oxalsäure in grossen, prismatischen Krystallen ab.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

177. C. Böttinger: Notiz über das Verhalten des thioschwefelsauren Natrons gegen Ketonsäure.

(Eingegangen am 12. April.)

Mit dieser Note möchte ich die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf eine Reaktion lenken, welche vielleicht allgemeinerer Anwendung fähig ist und deren Studium in Hinblick auf die Untersuchung von C. Clewing »Ueber die Verbindungen der Brenztraubensäure mit schwefligsauren Salzen«[1]) jedenfalls von einigem Interesse sein dürfte. Aus Mangel an Zeit kann ich mich mit dem Gegenstande nicht befassen. Wird zu einem Molekulargewichtstheile thioschwefelsauren Natrons, welches mit etwas Wasser zu einem Brei angerieben ist, ein Molekulargewichtstheil Brenztraubensäure gefügt und umgerührt, so scheidet sich alsbald Schwefel ab, dessen Menge rasch zunimmt. Nach mehrstündigem Stehen wird die dick gewordene Masse mit Wasser versetzt, der Schwefel abfiltrirt, die klare Lösung auf dem Wasserbade concentrirt und hernach zur Krystallisation hingestellt. Nach kurzem Stehen scheidet die erkaltete Lösung fettglänzende, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Krystalle ab, welche sich zu Drusen gruppiren. Sie enthalten Schwefel und Natrium und repräsentiren wahrscheinlich das Salz:



welches dem Anschein nach mit dem von Clewing durch Behandeln von neutralem, schwefligsaurem Natron mit Benztraubensäure dargestellten Salz: $C_3H_3NaO_3 + NaHSo_3 + H_2O$ *nicht identisch* ist.

Worms, 10. April 1882.

[1]) Diese Berichte XI, 1379.

178. Zd. H. Skraup: Ueber Chinolinderivate.

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie.)

[Eingegangen am 12. April.]

Ein Wechsel in meiner Berufsstellung und andere Umstände haben die Vollendung einiger Untersuchungen, die sich jenen über Chinolin, die Toluchinoline und Chinolinbenzcarbonsäuren anschliessen, durch lange Zeit verhindert. Vor kurzem erst wurde es mir möglich, meine Arbeiten wieder aufzunehmen und demnächst wird über einige derselben in den »Monatsheften« ausführlicher berichtet werden. Mit Hinblick auf zwei Veröffentlichungen im letzten Heft dieser Berichte will ich aber schon heute in Kürze die allerwichtigsten Resultate vorführen und gleichzeitig mittheilen, in welcher Art das von mir erschlossene Gebiet weiter durchforscht werden soll.

Beim Erhitzen von *m*-Nitro- und Amidotoluol, Glycerin und Schwefelsäure entsteht das *m*-Toluchinolin, das den isomeren Verbindungen, im Geruche besonders dem *o*-Toluchinolin, sehr ähnlich ist. Hier sei nur hervorgehoben, dass sein Siedepunkt bei 252° (uncorr.) liegt, es also scheint, dass jene im Benzolkern substituirten Chinoline, die aus *m*-Derivaten der Benzolreihe entstehen, allgemein höher sieden oder schmelzen, wie jene aus *p*- und endlich jene aus *o*-Verbindungen,

		Ortho	Para	Meta
Toluchinolin (Sdp.)		236—237	243—246	252 (uncofr.)
Oxychinoline	Schmp.	75	190	um 238
Chinolinbenzcarbonsäure	Schmp.	187	291	über 350

Die drei Oxychinoline, deren Schmelzpunkte in vorstehender Zusammenstellung ersichtlich sind, entstehen aus den Nitro- und Amidophenolen. Mit Wasserdampf ist das *o*-Derivat ziemlich leicht, die anderen so gut wie nicht flüchtig. Sie sind sämmtlich sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, schwer in Aether, am leichtesten in Alkohol löslich, der sie besonders in der Wärme leicht aufnimmt. Das *o*-Oxychinolin löst sich auch leicht in Benzol, die beiden anderen nur sehr schwierig. Oxydirende Agentien greifen sehr leicht an, in vollkommen reinem Zustand sind sie für sich ziemlich beständig, ausserordentlich zersetzlich aber, wenn sie noch stark gefärbt sind, besonders wenn bei Anwesenheit alkalisch reagirender Körper Luft Zutritt hat.

Das Platinsalz des *o*-Oxychinolin bildet lange, weiche, goldgelbe Nadeln, das des *p*- und *m*-Derivates sind röthlich gelbe Niederschläge.

Mit Eisenchlorid giebt das *o*-Oxychinolin eine grüne, das *p*- keine, das *m*- eine schwach röthliche Färbung. Das *o*-Oxychinolin siedet bei 258° uncorr., die Siedepunkte der anderen sind noch nicht genau

festgestellt, doch siedet bestimmt das *m*-Oxychinolin am höchsten. Das *o*-Oxychinolin ist zweifellos identisch mit dem *α*-Oxychinolin von Bedall und Fischer, sowie mit dem *α*-Chinophenol von Weidel und Cobenzl, das p-Oxychinolin dürfte mit dem *β*-Chinophenol von Weidel und das *m*-Oxychinolin mit jenem Oxychinolin von Bedall und Fischer identisch sein, das letztere aus der zweiten Chinolinsulfosäure erhielten, aus der nämlich, die die Muttersubstanz der *m*-Chinolinbenzcarbonsäure ist. Die Synthesen der Chinolinbenzcarbonsäuren einerseits und der Oxychinoline andererseits aus Amiden der aromatischen Reihe lassen über die Zusammengehörigkeit der einzelnen Verbindungen keinen Zweifel und so haben sich Bedall und Fischer durch Darstellung des *o*-Oxychinolins nach meiner Methode leicht in dem thatsächen Zusammenhang orientiren können.

An diese Versuche möchte ich nur die Bemerkung knüpfen, die Bedall und Fischer zweifellos nur mit Rücksicht auf meine bevorstehende Publication unterlassen haben, dass dieses Resultat, zu dem sie vor kurzer Zeit gelangt sein wollen, für sie schon von vornherein klar lag, nachdem sie lange schon vor ihrer ersten Mittheilung über das *α*-Oxychinolin von der synthetischen Darstellung der Oxychinoline Kenntniss hatten und damals schon, nicht erst vor kurzem von der Anwendbarkeit meiner Methode überzeugt waren.

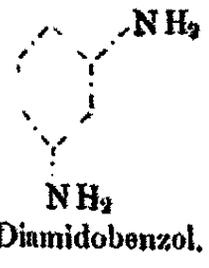
H. Tennenbaum hat die synthetische Darstellung von Chlorchinolinen begonnen, bisher ist aber nur das *p*-Benzchlorchinolin ausführlicher untersucht und als bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper vom Siedepunkt 264° uncorr. erhalten worden, der sich gegen Kalilauge als sehr beständig zeigt. Die Untersuchung der Chlorchinoline wird anderseitig fortgesetzt und hauptsächlich der Ersatz des Chlors durch andere substituirende Gruppen versucht werden.

Sowohl das *p*-Chlorchinolin, wie die drei Oxychinoline, Toluchinoline und das Chinolin liefern Platinsalze, die 2 Moleküle Wasser enthalten, eine Regelmässigkeit, die sich nach La Coste auch auf das *p*-Bromchinolin erstreckt.

Was die Bezeichnung der isomeren Chinolinsubstitutionsprodukte betrifft, so halte ich die von mir bisher geübte als *-o-* etc. Derivate darum für zweckmässig, weil sie nicht nur die Stellung, sondern auch die Entstehung der betreffenden Körper aus aromatischen Amiden klar ausdrückt.

Eine andere Arbeit, die ich in Gemeinschaft mit G. Vortmann durchführte, betraf das Diamidobenzol. Nachdem eine Reihe von substituirten Anilinen in Chinoline mit denselben substituirenden Gruppen übergeführt worden sind, schien es von Interesse zu untersuchen, ob von den zwei Amidogruppen des Diamidobenzols bei der Glycerinreaktion eine erhalten bleibt, also ein Amidochinolin entsteht, oder ob auch

diese in Reaktion tritt und dadurch ein zweifach tertiäres Diamin entsteht. Beim *m*-Diamidobenzol ist letzteres der Fall, indem ein dem Phenanthren analog constituirter Körper entsteht, die Pyridinringe also der graphischen Vorstellung nach in derselben Richtung geschlossen werden.



m-Diamidobenzol.



Phenanthrolin.

Die Base, die Phenanthrolin heissen soll, tritt in den meisten Salzen einsäurig auf, doch ist auch ein neutrales Chlorhydrat darstellbar.

Vollständig rein und wasserfrei erstarrt sie nach der Destillation zu wasserklaren, ineinandergeschobenen Tafeln vom Schmelzpunkt 79°, mit Wasser verbindet sie sich aber ziemlich energisch zu einem bei 66° schmelzenden Hydrat der Formel $C_{12}H_8N_2 + 2H_2O$, das weisse Fäden bildet. Der Siedepunkt liegt weit über 360°. Mit Wasserdampf ist das Phenanthrolin nur sehr wenig flüchtig, in demselben auch in der Hitze schwer löslich, auch Aether, Benzol, Petroleumäther lösen schwierig, leicht dagegen Alkohol.

Eigenthümlich verhält es sich gegen Brom. Die wässrige Lösung des Chlorhydrates addirt auch bei grossem Ueberschuss nur 1 Mol. Brom und liefert ein krystallinisches, gelbes Bibromadditionsprodukt, $C_{12}H_8N_2Br_2$, das mit Wasser gekocht werden kann, ohne sich merklich zu zersetzen; wird es jedoch mit Alkohol übergossen und erhitzt, wandelt es sich rasch in prachtvoll rothe Täfelchen um, die sofort mit Alkohol gewaschen, dann vollkommen beständig sind, und der Analyse nach die Zusammensetzung $2C_{12}H_8N_2Br_3$ oder $2C_{12}H_8N_2HBrBr_2$ besitzen. 2 Atome Brom sind jodometrisch bestimmbar, so dass man den Körper für $C_{12}H_8N_2Br_2 + C_{12}H_8N_2BrH$ ansehen könnte, für welche Auffassung das sonstige Verhalten nicht, wohl aber der Umstand spricht, dass einmal auf Zusatz von Ammoniak unter Gasentwickelung unverändertes Phenanthrolin, bei fortgesetztem Kochen mit Alkohol endlich der Hauptmenge nach nur bromwasserstoffsaures Phenanthrolin entsteht. Zwischen dem rothen Körper und dem letztgenannten Salz liegen noch zwei Zwischenprodukte, die aber kaum zu isoliren sind; der rothe Körper entsteht auch direkt durch Bromirung einer kochenden concentrirten Lösung von Phenanthrolin in Alkohol; bei seiner Entstehung aus dem gelben Additionsprodukte bildet sich auch etwas bromwasser-

stoffsaures Phenanthrolin. Endgültige Aufschlüsse über all' diese Reaktionen sind wohl erst zu erhalten, wenn einfacher zusammengesetzte Körper, wie Pyridin und Chinolin, einem analogen Studium unterworfen werden.

Das Phenanthrolin liefert ferner, im verschlossenen Rohr mit Brom und Wasser erhitzt, ein ziemlich schwer rein destillirbares Bibromphenanthrolin, $C_{12}H_6Br_2N_2$, ein Mononitroprodukt, $C_{12}H_7NO_2N_2$, endlich mit Zinn und Salzsäure reducirt ein nicht krystallisirendes Hydroprodukt, dessen Analyse am besten zur Formel $C_{12}H_{14}N_2$ passt, das aber doch vielleicht nach $C_{12}H_{16}N_2$ zusammengesetzt sein dürfte.

Die oben angenommene Constitution des Phenanthrolins gründet sich auf die seines Oxydationsproduktes. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chamäleonlösung entsteht in sehr guter Ausbeute eine in grossen, dicken Prismen krystallisirende Säure, die unverwittert die Zusammensetzung $C_{12}H_8N_2O_4 + 2H_2O$ hat, bei 217° schmilzt, in wässriger Lösung von Eisenvitriol roth gefärbt wird und von der eine Reihe von sauren und neutralen Salzen untersucht sind.

Wird diese Säure, die Dipyridyldicarbonsäure, einige Zeit auf 200° erhitzt, so spaltet sie 1 Molekül Kohlensäure ab und geht in eine Monocarbonsäure des Dipyridyls über, die lange, weisse Prismen bildet, mit Eisenvitriol keine Färbung liefert, im wasserfreien Zustand bei 179° schmilzt und schön krystallisirende Salze giebt.

Beim Erhitzen der Dipyridyldicarbonsäure oder der Monocarbonsäure mit überschüssigem Aetzkalk destillirt ein in Wasser nicht lösliches Oel von ausgesprochenem Pyridingeruche, das ein gelbes Platinsalz giebt und nach der Analyse dieses ein Dipyridyl, $C_{10}H_8N_2$, ist. Dasselbe wird noch eingehender untersucht werden.

Aus dem *p*-Diamidobenzol ist seither eine neue Base der Formel $C_{12}H_8N_2$ vom Schmelzpunkt 172—174° erhalten worden, deren Oxydation eben im Gange ist.

Mit Cobenzl habe ich die Untersuchung des *α*-Naphtochinolins wieder aufgenommen und aus dem *β*-Naphtylamin ein *β*-Naphtochinolin $C_{13}H_9N$ erhalten, das bei 90° schmilzt, und mit Kaliumpermanganat oxydirt in eine Säure $C_{13}H_9NO_4 + H_2O$ übergeht, die bei 206° unter Kohlensäureentwickelung schmilzt, in wässriger Lösung von Eisenvitriol rothgelb gefärbt wird und mit Aetzkalk erhitzt ein in Wasser lösliches Oel giebt, das dem Pyridin ähnlich riecht. Wir hoffen, aus dieser Base, die vielleicht ein Phenylpyridin ist, eine Monocarbonsäure des Pyridins zu erhalten, deren Stellung selbstverständlich zweifellos wäre, da ja dem *β*-Naphtochinolin seinem Verhalten nach nur die Constitution



zukommen kann.

Schliesslich möchte ich einige allgemeine Bemerkungen über die Glycerinchinolinreaktion machen. Es hat sich herausgestellt, dass anstatt der freien Amidoverbindungen ebensogut ihre Salze angewendet werden können, so wurden die Oxyphenole vermittelst der Amidophenolchlorhydrate, das Phenanthrolin und die zweite Base der Formel $C_{12}H_8N_2$ sogar direkt mit den Zinnchloriddoppelsalzen dargestellt. Ferner hat sich ergeben, dass es für den Verlauf des Hauptprocesses ziemlich gleichgültig ist, was für ein Nitrokörper in Reaktion tritt. So kam bei Darstellung des β-Naphtochinolins und der Base $C_{10}H_8N_2$ aus *p*-Diamidobenzol Nitrobenzol in Anwendung, wobei in ersterem Falle mitgebildetes Chinolin in halbwegs sicherer Weise nicht constatirt werden konnte. Dies stimmt allerdings mit den Angaben von La Coste überein, nichtsdestoweniger wäre es irrthümlich mit letzterem Chemiker anzunehmen, Nitrobenzol oder der Nitrokörper überhaupt wirken lediglich oxydirend und liefern kein Chinolinderivat. Ich habe doch schon vor längerer Zeit bemerkt, dass beim Erhitzen von *m*-Nitrobenzoësäure Anilin, Glycerin und Schwefelsäure neben viel Chinolin auch kleine Mengen von Chinolinbenzcarbonsäure entstehen, und dieser von La Coste wie es scheint übersehenen Thatsache kann ich noch zufügen, dass unter ähnlichen Verhältnissen *o*-Nitrophenol und Anilin neben Chinolin auch *o*-Oxychinolin (etwa nicht ganz 10 pCt. vom Nitrophenol) geben. Dass der Amidokörper hauptsächlich (in manchen Fällen vielleicht ausschliesslich) die Chinolinreaktion eingeht, war übrigens schon vor La Coste bekannt, wie ich denn auch neben dieser ausdrücklich hervorgehoben habe, dass dafür insbesondere die in der Regel erzielten Ausbeuten sprachen.

In welche Körper die Hauptmenge des Nitroderivates bei der Chinolinreaktion übergeführt wird, ist bis jetzt nicht bekannt, die bisher ausgeführten Versuche blieben resultatslos, werden indess fortgesetzt werden.

Nachdem Glycerin in so vielen Fällen zur Synthese von Chinolinabkömmlingen mit Erfolg angewendet wurde, lag nichts näher, als ähnliche Versuche mit anderen mehrwerthigen Alkoholen und verwandten Körpern vorzunehmen.

Schon vor langer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit S. Zeisel gefunden, dass Crotonaldehyd, Anilin und Nitrobenzol eine dem Chinolin ähnlich riechende Base geben, die der Analyse des Platinsalzes

nach ein Lepidin der Formel $C_{10}H_9N$ und zweifellos identisch mit jenem Lepidin ist, das später Doebner und v. Miller (diese Berichte XIV, 2812) vermittelst Glycol und Paraldehyd darstellten und von dem sie annehmen, dass es durch Einwirkung von intermediär gebildetem Crotonaldehyd entstehe. Die Fortsetzung dieses Versuches wurde nach der Veröffentlichung der Mittheilung von Doebner und v. Miller aufgegeben.

Gegenwärtig wird die Einwirkung von Erythrit, Mannit u. a. mehratomigen Alkoholen und Säuren auf aromatische Amide und Nitrokörper studirt, Versuche, die im Allgemeinen schon gezeigt haben, dass die entstehenden Körper ziemlich zahlreich, dass die Bedingungen guter Ausbeuten weit schwieriger zu ermitteln sind, so dass ihr Abschluss noch einige Zeit währen wird. So sei nur hervorgehoben, dass aus den Reaktionsprodukten von Mannit, Anilin und Nitrobenzol in ziemlich bedeutenden Mengen (circa 15 pCt. des Anilins) Amidophenol zu isoliren ist. Ich glaube zu der Bitte berechtigt zu sein, dass für die nächste Zeit Synthesen in vorgezeichnetem Sinne mir überlassen bleiben.

---

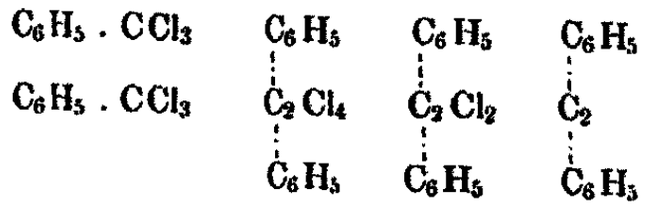
179. U. Hanhart: Ueber die Einwirkung von Kupfer auf Benzotrichlorid.

(Eingegangen am 13. April.)

Unter den Abkömmlingen des Toluols beansprucht das Benzotrichlorid wegen seines grossen Reaktionsvermögens ein hervorragendes Interesse; auch ist es bei zahlreichen Synthesen verwerthet worden.

Ueber eine Enthalogenirung des Benzotrichlorids, ohne dass zugleich ein eigentlicher Substitutionsprozess stattfindet, liegen aber noch keine Angaben vor und habe ich daher auf Veranlassung der Herren Weith und Merz einige Versuche [1]) in dieser Richtung unternommen.

Es liess sich für den Fall einer Enthalogenirung des Benzotrichlorids noch am ehesten annehmen, dass eine Verankerung je zweier Molekülreste stattfinden und in dieser Weise, so wie je nach dem Betrage der Reaktion Tolantetrachlorid, Tolandichlorid oder aber das Tolan selbst enstehen würde.



[1]) Vorläufige Mittheilungen. Diese Berichte XIII, 209.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ PARIS - ORSAY

Als Chlor entziehendes Mittel eignet sich nach meinen Versuchen ganz besonders reines, völlig oxydfreies Kupfer in Pulverform.

Wird solches Kupfer mit Benzotrichlorid stark durchfeuchtet und in einem Kolben mit Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt, so erfolgt nach sehr kurzer Zeit eine sehr heftige Reaktion, die Flüssigkeit geräth in stürmisches Sieden und ist die Temperaturerhöhung eine so plötzliche und intensive, dass das Glasgefäss leicht springt. Ueberdies entweichen dicke Nebel und setzen sich im Steigrohr farblose Nadeln ab.

Die dunkle Reaktionsmasse wurde nach dem Erkalten mit Benzol ausgekocht, dann dieses verdampft und der erhaltene Rückstand im luftverdünnten Raume destillirt, wobei ein nur schwach gefärbtes Oel überging, welches sehr bald zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrte. Diese Masse habe ich unter dem gewöhnlichen Luftdrucke fraktionirt destillirt. Sie begann um 260° überzugehen, von da an hob sich der Siedepunkt langsam bis 312°, wo er einige Zeit fast stationär blieb, um später wieder schneller bis über 320° zu steigen. Die einzelnen Fraktionen wurden aus Weingeist umkrystallisirt und zeigte sich hierbei, dass sie zwei Verbindungen, jedoch in sehr abweichenden Verhältnissen enthalten. Während nämlich die Fraktion von 260 bis 280° ganz überwiegend blättrige Bildungen oder auch gestreifte, salpeterähnliche Prismen, aber nur wenige, farblose Nadeln lieferte, fand bei den Fraktionen von höherem Siedepunkte das Umgekehrte statt, so gab namentlich die bei etwa 210°—213° übergegangene Partie fast nur Nadeln. Die verschiedenen Substanzen konnten durch wiederholtes Umkrystallisiren getrennt und völlig rein erhalten werden. Unter Umständen gehen die Blätter beim Umkrystallisiren in Prismen über; auch schmolzen sie wie diese bei 140°, so dass zweifellos nur eine und dieselbe Verbindung zugegen war.

Der Schmelzpunkt der Nadeln befand sich bei 60°.

Die Analyse a) der Prismen resp. Blätter, ferner b) der Nadeln führte zur Formel $C_{14}H_{10}Cl_2$ und mussten hiernach isomere Tolandichloride entstanden sein.

	Gefunden		Berechnet
	a.	b.	
Kohlenstoff	67.61	67.58	67.47 pCt.
Wasserstoff	4.14	4.37	4.02 »
Chlor	28.16	28.41	28.51 »

Erwähnte zwei Chloride sind offenbar identisch mit den Tolandichloriden, welche zuerst Zinin[1]) durch Erhitzen des Tolantetra-

[1]) Diese Berichte IV, 289.

chlorids in alkoholischer Lösung mit Zink dargestellt hat und die auch von Limprecht und Schwanert[1]), ferner von Liebermann und Homeyer[2]) erhalten worden sind. Letztere Forscher geben die Schmelzpunkte 143° und 63° an, womit meine Befunde nahezu übereinstimmen.

Uebrigens ist die Ausbeute an Tolandichloriden aus dem Benzotrichlorid eine ziemlich erhebliche, so erhielt ich auf 40 g des Trichlorids mit 100 g Kupfer nahezu 15 g der noch vermischten Chloride.

Es war zu vermuthen, dass das Tolandichlorid (Mischung der beiden Isomeren) bei der Destillation mit vielem überschüssigem Kupfer alles Chlor verlieren und so in Tolan übergehen würde. Die Destillation lieferte eine schwach gelbliche Substanz, welche bei 275—300° siedete und aus Aether in nahezu farblosen, harten, glasglänzenden Tafeln anschoss, welche bei 59° schmolzen. Diese Verbindung stimmte in den Eigenschaften mit dem Tolan überein (Schmelzpunkt des Tolans 60°), aber sie enthielt noch etwas Chlor und habe ich dasselbe trotz mehrfacher Versuche (einschliesslich neue Destillation mit Kupferpulver) *nicht ganz entfernen können.*

Durch Natriumamalgam geht das Tolandichlorid in alkoholischer Lösung, obschon nur sehr langsam, in Tolan über — und verhält sich hiernach in gleicher Weise wie unter solchen Umständen (nach Zinin, ferner Liebermann und Homeyer) das Tolantetrachlorid. Das aus dem Alkohol abgeschiedene Produkt, welches noch nicht gleichmässig schmolz und wahrscheinlich etwas Dibenzyl und Stilben enthielt, siedete in der Hauptsache zwischen 290—302°; aus dem Destillat bekam ich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Aether, dann Petroleumäther, schliesslich ganz normales, reines Tolan.

Wird das Tolandichlorid mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 170° erhitzt, so verwandelt es sich in Dibenzyl. Das Produkt der Reaktion schoss aus Alkohol in farblosen, glänzenden Krystallblättchen an, schmolz wie Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$, bei 52° und ist seine Identität mit diesem Körper auch durch die Analyse bewiesen worden.

	Berechnet	Gefunden
C	91.98	92.30 pCt.
H	7.78	7.70 »

Barbier hat übrigens schon vor mehreren Jahren mitgetheilt, dass sich beim Erhitzen von Tolan mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor Dibenzyl bilde.

---

[1]) Diese Berichte IV, 379.
[2]) Ibid. XII, 1974.

Wie das unverdünnte Benzotrichlorid, wird auf dem Wasserbade durch Kupfer auch die in Benzol gelöste Verbindung in Reaktion genommen und zwar ziemlich lebhaft angegriffen.

Ich habe auf 1 Theil Trichlorid ungefähr 2 Theile Benzol, sowie 3 Theile Kupferpulver angewandt und mehrere Stunden lang erwärmt. Das Benzol hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen Körper, dem dunkle Schmiere anhing. Sie liess sich durch Aether abwaschen, und ist dann der Rückstand durch wiederholte Aufnahme und Anschiessenlassen aus warmem Benzol rein und in sehr schön ausgebildeten, farblosen Krystallen erhalten worden. Die Krystalle schmolzen, wie für das Tolantetrachlorid angegeben wird, bei 163°; überdies bestätigte eine Chlorbestimmung, dass dieses Chlorid, $C_{14}H_{10}Cl_4$, sich gebildet habe.

	Gefunden	Berechnet
Cl	44.64	44.37 pCt.

Beim Erhitzen des Chlorids mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstand in reichlicher Menge eine Verbindung, welche nach dem Schmelzpunkt wie überhaupt allen Eigenschaften nur Dibenzyl sein kann.

Das unverdünnte Benzotrichlorid liefert also mit Kupfer 2 isomere Tolandichloride, wogegen das in Benzol gelöste resp. verdünnte Trichlorid unter sonst denselben Umständen in Tolantetrachlorid übergeht.

Universität Zürich.

180. F. Beilstein: Ueber Petersburger Rhabarber.

(Eingegangen am 15. April.)

Der rühmlichst bekannte Forschungsreisende Przewalski brachte von seiner ersten Reise nach Asien Samen von ächtem Rhabarber mit. Die Samen stammten von *Rheum palmatum* und *Rh. officinale* her und waren in der chinesischen Provinz Kan-su gesammelt. Der Rhabarber gedeiht dort vortrefflich in einer Höhe von 8000 Fuss, ohne jede besondere Pflege.

Weil Boden und Klima der genannten Standorte sehr nahe dem Boden und Klima von St. Petersburg entsprechen, so machte Hr. Dr. E. v. Regel, Direktor des hiesigen, kaiserlichen botanischen Gartens, den Versuch, den mitgebrachten Samen hier anzupflanzen. Der Versuch gelang vollkommen: Die Pflanzen entwickelten sich ausgezeichnet und trieben grosse Wurzeln. Hr. Dr. v. Regel übergab

mir die Wurzeln mit dem Gesuche, dieselben auf den Gehalt an wirksamen Bestandtheilen zu untersuchen. Ich erhielt, zum Theil 6jährige, Wurzeln von:

1) *Rh. officinale,*
2) *Rh. palmatum* auf sandigem Moorboden gewachsen, und
3) *Rh. palmatum* auf Lehmboden gewachsen.

Ich nahm bei meinen Versuchen nur auf Chrysophansäure und Eucodin Rücksicht. Die entschälten, getrockneten und gepulverten Wurzeln wurden mit Benzol erschöpft, die Benzolauszüge abdestillirt und der Rückstand mit Sodalösung gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und befand sich nun die Chrysophansäure im Niederschlage, das Eucodin in der Sodalösung, aus welcher es durch Ansäuern ausgefällt wurde. Die Chrysophansäure wurde zunächst aus Alkohol und dann wiederholt aus Essigsäure (von etwa 70 pCt.) umkrystallisirt, bis beim Lösen kein schwarzes Pulver mehr zurückblieb. Einer gleichen Reinigung wurde das Eucodin unterzogen.

Die höchste Ausbeute an wirksamen Bestandtheilen lieferte No. 2. 100 Theile der entschälten und getrockneten Wurzel gaben über 1 Theil eines rohen Gemenges, das zu $^1/_4$ aus Eucodin und zu $^3/_4$ aus Chrosophansäure bestand. *Rheum palmatum*, auf Lehmboden gemachten, gab nur $^1/_2$ pCt. Rohausbeute aus Chrysophonsäure bestehend, mit einer höchst geringen Menge Eucodin. Auch *Rh. officinale* gab nur $^1/_2$ pCt. Totalausbeute aus Chrysophansäure bestehend mit einer nur zweifelhaften Spur von Eucodin.

Chrysophansäure und Eucodin wurden mit den für diese Verbindungen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Die von Hrn. E. Wiegand ausgeführte Elementaranalyse der Chrysophansäure bestätigte das Vorliegen dieser Substanz.

Die Ausbeute an wirksamen Bestandtheilen ist besonders in No. 2 sehr gross und es würde sich daher sehr empfehlen *Rheum palmatum* in hiesiger Gegend auf sandigem Moorboden anzubauen. Ganz ebenso ist der Boden in den Hauptstandorten des Rhabarbers in China beschaffen.

Der einst blühende chinesisch-russische Handel mit Rhabarber ist ganz erloschen. Nach Russland wird aller Rhabarber über England importirt. Meine Beobachtungen deuten die Möglichkeit an, den ächten Rhabarber zu einer europäischen Drogue zu machen und damit dem Handel wieder die alte, aber jetzt einfachere und vortheilhaftere Richtung zu geben.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

181. Walther Hempel: Ueber die Bestimmung des Stickoxydulgases.

(Eingegangen am 14. April.)

Angeregt durch die interessanten Mittheilungen G. Lunge's über die Bestimmung des Stickoxydulgases[1]), gebe ich in diesem und den nachfolgenden Artikeln die Resultate einer Anzahl von Versuchen, welche ich zum Theil schon vor längerer Zeit gemacht habe, die für die betreffenden Fragen nicht ohne Wichtigkeit sind.

Was zunächst die Bestimmung des Stickoxydulgases anbetrifft, so bin ich nach sehr vielfachen Versuchen zu der Ansicht gelangt, dass von allen vorgeschlagenen Verfahren der von Bunsen verfolgte Weg durch Verbrennung mit Wasserstoff und eventuell Knallgas sowohl der einfachste als auch unbedingt schärfste ist. Da diese Methode eine rein volumetrische ist, so liegt es in der Natur der Sache, dass Gasquantitäten von Stickoxydul, welche weniger als etwa Fünftelprocente eines Gemisches betragen, nicht mehr nachgewiesen werden können.

In der Literatur ist im Allgemeinen die Verbrennung des Stickoxydulgases mit Wasserstoff als eine brauchbare Methode aufgenommen, doch findet sich an verschiedenen Stellen der Hinweis, dass wegen Nebenreaktionen die Bestimmung keine ganz scharfe sei. Bunsen giebt in seinen »Gasometrischen Methoden« Seite 60, 2. Aufl. nur eine Analyse, deren Resultate ebenfalls nur annähernde sind.

Von dem Gedanken ausgehend, dass die Methode, gerade wie die Analyse der mit Sauerstoff verbrennbaren Gase, nur unter ganz bestimmten Bedingungen richtige Werthe gebe, habe ich dieselbe einer experimentellen Prüfung unterworfen.

Die Experimente wurden ausgeführt mit dem in Fig. 1 abgebildeten Apparate, dessen Einrichtung ich in seiner principiellen Anordnung schon früher in meinen »Neuen Methoden zur Analyse der Gase« beschrieben habe. Vielfache Arbeit mit diesem Apparat haben einige nicht unwesentliche Verbesserungen ergeben, welche die Handhabung erleichtern; ich gebe darum die Beschreibung desselben.

Der Apparat besteht aus der eisernen Quecksilberwanne *A*, der Gasröhre *D*, welche mit einer ungefähr 76—80 cm langen in Millimeter getheilten Scala versehen ist, dem Holzbänkchen *G* und dem mit Zu- und Abflussröhren (dieselben sind auf der Zeichnung nicht angegeben) versehenen, mit der Wasserleitung verbundenen Wasserbehälter *E*. Der Wasserbehälter *E* ist durch Glasscheiben begrenzt, von denen die eine *e* nur so tief in das Quecksilber ragt, dass es noch leicht möglich ist, das Capillarrohr der Pipette *B* darunter weg in die Messkugel *C*

[1]) Diese Berichte XIV, 2188.

einzuführen. Die Messkugel kann durch Aufsetzen auf den in die Quecksilberwanne eingesetzten Gummistopfen *a*, durch die eiserne

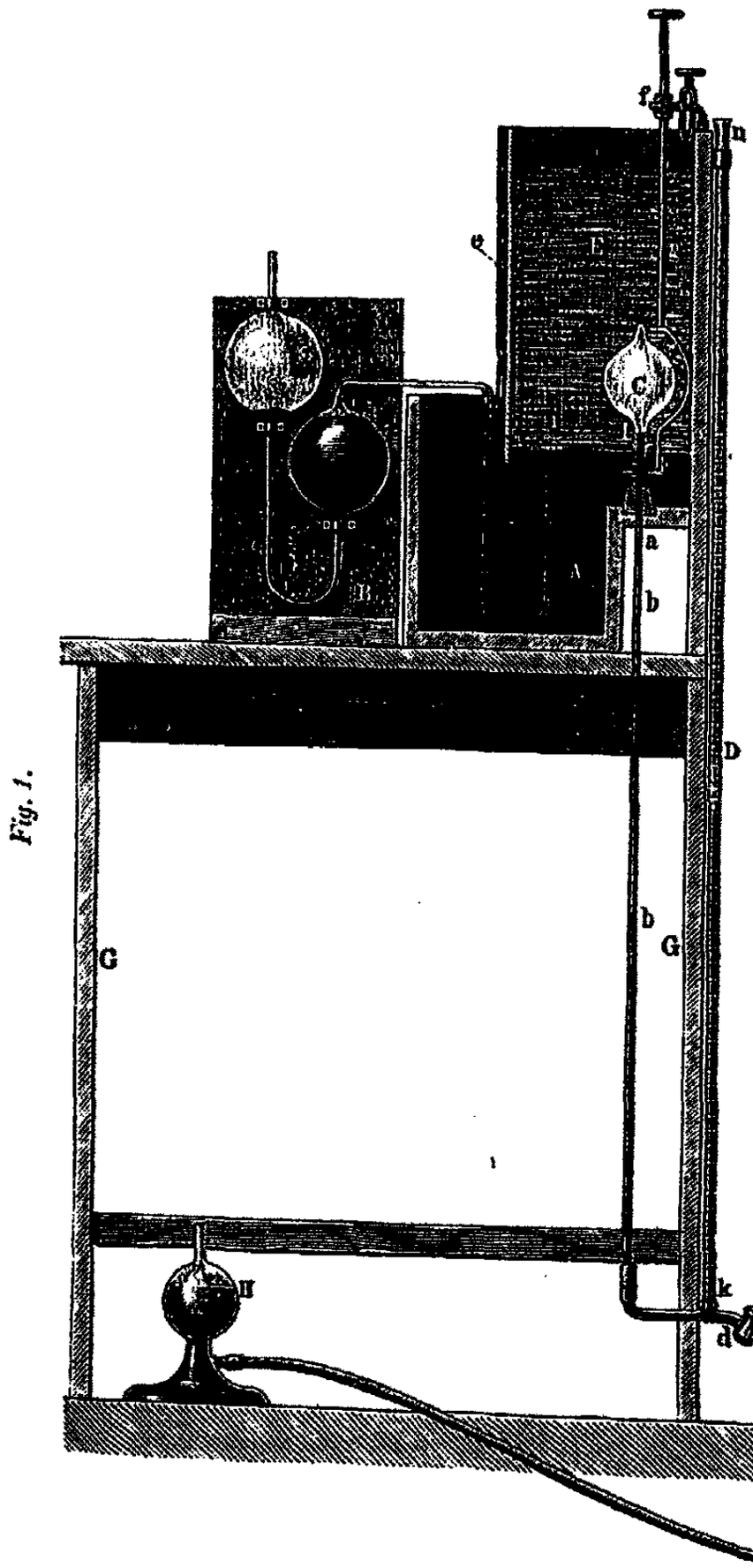


Fig. 1.

Röhre *b* mit dem getheilten Rohre *D* in immer gleicher Weise in queck-

silberdichte Verbindung gebracht werden. Das getheilte Rohr *D* ist bei *k* so in das eiserne Hahnstück *d* mit Siegellack eingesetzt, dass der Nullpunkt der Röhre genau in eine Ebene mit den in die Glasscheiben eingeschnittenen horizontalen Linien *i* liegt. Bei *m* ist ein Gummischlauch angesteckt, an welchem sich die bewegliche Niveaukugel *II* befindet.

Ueber den Gummischlauch ist ein gewöhnlicher langer Lampendocht gezogen, wodurch derselbe mit Leichtigkeit dem starken Quecksilberdruck widersteht.

Der Apparat gestattet Gase bei constantem Volumen und constanter Temperatur zu messen, so dass also die Volumen derselben sich verhalten, wie die von ihnen ausgeübten Drucke. Zum Zweck der Messung wird die Messkugel *C*, welche das fragliche Gasvolum enthält, in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise mittelst der Klemmvorrichtung *f* fest auf den Gummistopfen *a* gepresst und dann durch den Hahn *d* so viel Quecksilber abgelassen, bis der Meniskus des Quecksilbers in dem Ansatzrohr der Messkugel genau in der Ebene der Linien *i* steht. Die Ablesungen werden ohne Fernrohr mit dem blossen Auge vorgenommen.

Um die Messkugel *C* leicht in immer gleiche Stellung gegen den Nullpunkt der Röhre *D* bringen zu können, sitzt die Klemmvorrichtung an einem Schlitten, der mittelst einer Mikrometerschraube vor einer Scala bewegt werden kann.

Bezeichnet man den Barometerstand mit *b*, den an der Scala abgelesenen Druck mit *d*, die der Temperatur des Wasserbehälters *E* entsprechende Tension des Wasserdampfes mit *t* und den Druck des Gases in der Messkugel mit *x*, so ist

$$x = b - t - d.$$

Zum Zweck der Analyse durch Absorption werden die Gase in den Gaspipetten mit den Reagenzien zusammengebracht, worüber ich früher detaillirte Angaben gemacht habe[1]). Die Verbrennungen durch Explosion werden zweckmässig in der Kugel selbst vorgenommen, vermittelst der in den oberen Einsatz derselben eingeschmolzenen Platindrähte. Man bringt die Kugel zu diesem Zweck in dieselbe Stellung wie bei den Messungen, belässt jedoch das eingeschlossene Gasvolumen unter dem gerade herrschenden Atmosphärendruck und verschliesst das Rohr *D* bei *n* durch einen fest eingesteckten Stopfen.

Zur Absorption mit festen Absorptionsmitteln bediene ich mich seit mehreren Jahren einer Pipette, deren Construktion aus Fig. 2 ersichtlich ist. Dieselbe gleicht vollkommen den gewöhnlichen Absorptionspipetten, hat aber bei *a* ein Ansatzrohr, durch welches feste

---

[1]) Walther Hempel, Neue Methoden zur Analyse der Gase S. 100.

Körper leicht eingebracht werden können. Der Verschluss des Ansatzrohres erfolgt durch einen Korkstopfen.

Zur Entwickelung des Wasserstoffgases dient die in Fig. 3 abgebildete Wasserstoffpipette. Die Pipette ist bis *a* mit Quecksilber gefüllt, über welches etwa 20 ccm verdünnte reine Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure, 3 Theile Wasser) geschichtet sind. Auf dem Glasstab *b* steckt ein cylindrisches Stück Zink, um welches ein Platinblech gewickelt ist.

Fig. 2.

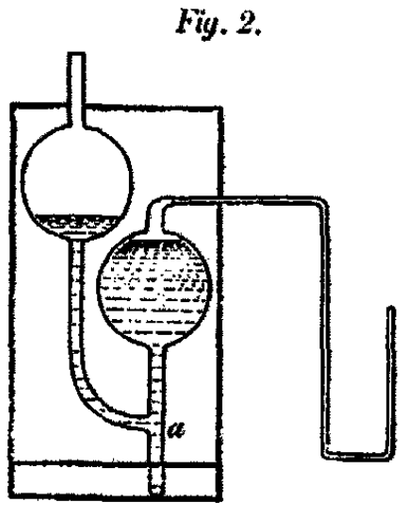


Fig. 3.

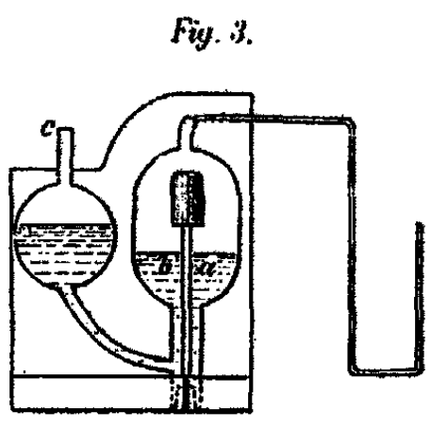
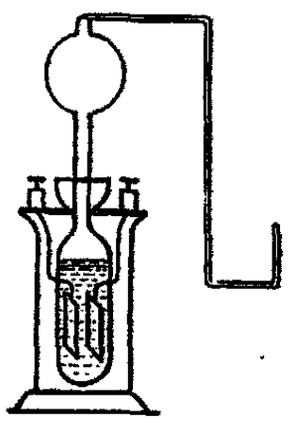


Fig. 4.



Entfernt man den Wasserstoff, welcher sich anfangs entwickelt, so gelingt es leicht chemisch reinen Wasserstoff herzustellen, welcher bei der Verbrennung mit Sauerstoff genau $^3/_2$ seines Volumens Contraktion giebt. Um mit dieser Pipette Wasserstoff in die Messkugel überzuführen, schiebt man das Capillarrohr derselben in die Messkugel, während man gleichzeitig bei *c* mittelst eines über das Glasrohr geschobenen Gummischlauchs Luft einbläst. Ist die genügende Quantität Wasserstoff übergetreten, so führt man das Capillarrohr der Pipette unter Quecksilber und saugt etwas an dem bei *c* übergesteckten Gummischlauch, wodurch die Pipette durch einen Quecksilberfaden geschlossen wird. Da der elektrische Strom zwischen dem Zink und Platin sehr schwach ist, so muss man eine Amalgamirung des Zinks möglichst vermeiden, da sonst die Wasserstoffentwickelung eine sehr langsame wird.

Zur Entwickelung des Knallgases dient am zweckmässigsten der bekannte Bunsen'sche Knallgasentwickler, dessen Gasentbindungsrohr in der aus Fig. 4 ersichtlichen Weise gebogen werden muss, um ein bequemes Einführen in die Quecksilberwanne zu gestatten. —

Bei der Entwickelung des Knallgases wird immer etwas Ozon gebildet, welches sich beim Durchleiten durch Quecksilber mit diesem verbindet. Es hinterlässt daher Knallgas, in welchem nicht vorher das Ozon zerstört wurde, bei Arbeiten über Quecksilber nach der Explosion einen geringen Rest von Wasserstoff. Von dieser Thatsache kann man sich sehr leicht dadurch überzeugen, dass man Knallgas über Jodkalium auffängt, selbst nach stundenlanger Entwickelung wird man Jodausscheidung beobachten. Der direkte Versuch ergab durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit unterschwefligsaurem Natron pro Liter 0.7 ccm freien Wasserstoff. Der Ozongehalt lässt sich beseitigen, indem man entweder während der Entwickelung den Apparat in 90° warmes Wasser setzt, oder indem man das Knallgas vor seiner Verwendung 12 Stunden lang in zerstreutes Tageslicht stellt, wodurch das Ozon von selbst verschwindet. Der letztere Weg ist der bequemste. Dies ist der Grund, warum ich zur Analyse einen Apparat verwende, der zwischen Gasentbindungsrohr und Entwickelungsgefäss eine Kugel von etwa 50 ccm Inhalt hat. Füllt man diesen Apparat anfangs durch 1½ Stunden dauernde starke Knallgasentwickelung mit demselben an und beobachtet man die Vorsicht, dass man innerhalb 24 Stunden nie mehr als etwa 40 ccm Knallgas zur Analyse entnimmt, so hat man auf diese Weise immer ganz reines Knallgas zur Verfügung. Zur Entnahme des Gases wird der Apparat durch die Gasentbindungsröhre mit der Messkugel verbunden und durch Nachentwickelung von Knallgas je nach Bedarf von demselben übergetrieben. Es drängt dann das frisch entwickelte ozonhaltige Gas das reine vor sich her. Der durch den Ozongehalt des Knallgases bedingte Fehler ist zwar klein, kann aber in angegebener Weise, ohne alle Umstände, ganz vermieden werden.

Was nun die Reindarstellung des Stickoxydulgases anbelangt, so zeigten eine Anzahl vorläufiger Versuche, dass dieselbe mit viel grösserer Schwierigkeit verbunden ist, als man gewöhnlich annimmt, so dass ich fest überzeugt bin, dass die von verschiedenen Seiten beobachteten Anomalien bei der Verbrennung dieses Gases in der Unreinheit des verwendeten Stickoxyduls ihre Erklärung finden. Ich habe mich überzeugt, dass ein Gas, welches durch Kalihydrat absorbirbare Bestandtheile enthält, immer mit namhaften Quantitäten von Stickstoff verunreinigt ist. Es ist mir zunächst nicht gelungen, chemisch reines Stickoxydulgas herzustellen, das reinste Gas, welches ich unter den Händen hatte enthielt 98.8 pCt. N_2O.

Da für meine Versuche ein absolut reines Gas keine Bedingung war, so habe ich nach einer Reihe von fehlgeschlagenen Experimenten zunächst davon abgesehen, solches für meine Analysen zu verwenden. Für die nachfolgenden Versuche wurde das Stickoxydulgas durch Erhitzen aus schön krystallisirtem, salpetersaurem Ammoniak in einer kleinen Glasretorte hergestellt. Die Glasretorte stand dabei in einem Oelbad, dessen Temperatur zwischen 225 — 235° C. schwankte. Die Temperatur in der Retorte war gewiss viel niedriger und eben nur so hoch, dass noch ganz schwache Gasentwickelung erfolgte. Aus dem so hergestellten Gase konnte durch Kalihydrat weder an sich, noch nach dem Zusatz gemessener Mengen von Sauerstoff etwas absorbirt werden, es war daher frei von den höheren Oxydationsprodukten des Stickstoffs.

Das Gas enthielt stets nicht zu vernachlässigende Quantitäten von Stickstoff, was die nachfolgenden Beleganalysen erweisen werden. Woher dieser Stickstoffgehalt stammt, vermag ich nicht anzugeben, ich bin jedoch sicher, dass es kein Stickstoff war, der von etwaigen Spuren von Luft herrührte. Der Stickstoffgehalt würde sich leicht erklären durch die Anwesenheit von salpetrigsaurem Ammoniak oder substituirten Ammoniaken im salpetersauren Ammoniak, ich bin darum geneigt zu glauben, dass die völlige Reindarstellung des krystallisirten salpetersauren Ammoniaks die ausserordentlichsten Schwierigkeiten hat.

Nachdem ich mich durch eine lange Reihe von mehr oder weniger resultatlosen Versuchen, welche ich der Raumersparniss wegen nicht anführe, überzeugt hatte, dass es unmöglich sei, nach der gebräuchlichen Methode reines Stickoxydulgas zu erhalten, um an diesem die Brauchbarkeit der Verbrennungsanalyse zu prüfen, habe ich diese Schwierigkeit in der nachfolgenden Weise zu umgehen gesucht.

Unter Einhaltung der oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln wurde zunächst eine grössere Quantität Stickoxydulgas entwickelt und in einer grossen Flasche über Quecksilber aufgefangen.

Um nun zu untersuchen, ob die bei der Analyse fehlenden Procente von Stickoxydul in der analytischen Methode oder in der Unreinheit des Gases lagen, ward dieses Gas einerseits mit verschieden grossen Mengen von Wasserstoff verbrannt, andererseits mit Stickstoff und Luft verdünnt und wieder analysirt. Wäre es wegen der Massenwirkung unmöglich Stickoxydul vollständig zu verbrennen, so musste dann bei dem verdünnten Gas ein annähernd ebenso grosser Antheil von Stickoxydul unverbrannt bleiben. War hingegen das Stickoxydulgas nur unrein, so musste durch die Verdünnung den ersten Verbrennungen genau entsprechende Werthe gefunden werden. Gesetzt, man hätte ein 98procentiges Stickoxydul und verdünnt dies mit 9 Theilen Stickstoff, so muss in dem so hergestellten Gasgemisch, wenn die analytische Methode scharf ist, 9.8 pCt. Stickoxydul gefunden werden,

während ein 100 procentiges Stickoxydulgas 10 pCt. ergeben müsste, eine Differenz, welche nahe bei der unvermeidlichen Fehlergrenze der volumetrischen Methoden überhaupt liegt. Man sieht, dass in einem so verdünnten Gase die Unreinigkeiten dann procental so gering sind, dass es ohne Weiteres als rein angesehen werden kann.

Die Versuche ergaben folgende Werthe:

Grösse der Messkugel etwa 100 ccm.

Analyse des unverdünnten Gases.

1) Druck des Stickoxydulgases . . . . . 171.8 mm
» des Wasserstoffs plus Stickoxydul . . 683.2 »
» nach der Explosion . . . . . 515.1 »

Da die Volumverminderung bei der Verbrennung des Stickoxydulgases mit Wasserstoff gleich dem Volum des Stickoxyduls ist, so war also 168.1 mm Druck entsprechend an Stickoxydulgas verbrannt worden.

Dies entspricht 97.8 pCt. Stickoxydul.

Das Verhältniss des Stickoxyduls zum Wasserstoff war 100 : 328.7.

2) Druck des Stickoxydulgases . . . . . 250.8 mm
» des Wasserstoffs plus Stickoxydul . . 725.8 »
» nach der Explosion . . . . . 480.8 »

entspricht 97.7 pCt. Stickoxydul.

Das Verhältniss des Stickoxyduls zum Wasserstoff war 100 : 193.8.

3) Druck des Stickoxydulgases . . . . . 231.2 mm
» des Wasserstoffs plus Stickoxydul . . 729.2 »
» nach der Explosion . . . . . 503.3 »

entspricht 97.7 pCt. Stickoxydul.

Das Verhältniss des Stickoxyduls zum Wasserstoff war 100 : 220.4.

II. Analyse des mit Stickstoff verdünnten Stickoxydulgases.

Der Stickstoff wurde aus Luft durch Absorption des Sauerstoffs derselben mit Phosphor hergestellt. Zur Herstellung des Gasgemisches wurden die Bestandtheile in der Messkugel gemessen und dann mit einer Gaspipette in eine mit Quecksilber gefüllte umgekehrte Flasche übergeführt. Das Gemisch wurde zum Zweck völligen Ausgleichs durch Diffusion 4 Tage stehen gelassen, dann analysirt.

Dem Mischungsverhältniss nach sollte es 19.19 pCt. Stickoxydul enthalten.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

4) Druck des verdünnten Stickoxydulgases . . 442.5 mm
» des Wasserstoffs plus Stickoxydul . 683.8 »
» nach der Explosion . . . . . 599.2 »,

dies entspricht 19.1 pCt. Stickoxydulgas.

III. Analyse des mit Luft verdünnten Stickoxydulgases.

Bei der Mischung wurde wie oben verfahren.

Dem Mischungsverhältniss nach sollte das Gas enthalten 10.94 pCt. Stickoxydulgas, 89.06 pCt. Luft.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

5) Druck des luftverdünnten Stickoxydulgases . . .	322.9	mm
» nach der Absorption des Sauerstoffs mit Phosphor	263.0	»

entspricht 18.55 pCt. Sauerstoff.

Druck nach dem Zusatz von Wasserstoff . . .	626.7	»
» » Zusatz von Knallgas etwa	745.0	»
» » der Explosion	591.2	»

entspricht 10.99 pCt. Stickoxydulgas.

Die gefundenen Zahlenwerthe stimmen so scharf überein, dass ich dadurch den Beweis der Anwendbarkeit der Verbrennungsmethode für erbracht halte.

Weitere Versuche zeigten ferner, dass ein Gemisch von 100 Stickoxydul und 460 Wasserstoff nicht mehr explosiv war, wo hingegen ein Gemisch von 100 Stickoxydul auf 116 Wasserstoff so heftig explodirte, dass es den Apparat zerstörte.

Hiernach halte ich als günstigste Mischungsverhältnisse von Stickoxydul und Wasserstoff solche, bei denen der Wasserstoffgehalt etwa das 2- bis 3fache des Stickoxydulgases beträgt. Der Knallgaszusatz ist nach dem Vorgange Bunsen's zweckmässig so zu bemessen, dass abgesehen von dem Stickoxydulgas-Wasserstoffgemisch, auf 100 Volum nicht brennbares Gas zwischen 26 bis 64 Volumen Knallgas kommen.

---

182. Walther Hempel: Ueber die Löslichkeit der Gase in Absorptionsmitteln.

(Eingegangen am 14. April.)

Mit Beziehung auf den in vorstehender Abhandlung erwähnten Artikel G. Lunge's über die Bestimmung des Stickoxydulgases, gestatte ich mir die nachfolgenden Bemerkungen über die Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten. Es ist kein Zweifel, dass ein Arbeiten mit ungesättigten Absorptionsmitteln unbedingt zu höchst fehlerhaften Resultaten führt, dass vollste wissenschaftliche Schärfe wegen der Schwankungen der Temperatur und des Druckes nur bei der Arbeit über Quecksilber und mit festen Absorptionsmitteln erreicht werden kann. In weit aus den meisten Fällen ist jedoch ein Arbeiten über wässrigen Flüssigkeiten möglich, wenn man dieselben in der Weise sättigt, wie es sich von selbst bei den von mir früher angegebenen Apparaten zur technischen Analyse der Gase herstellt. Es würde einen beträchtlichen

Fehler bedingen, wenn man z. B. bei der Untersuchung eines Gemisches von Kohlensäure, Stickoxydul und Stickstoff die Absorptionsflüssigkeiten mit Stickoxydul sättigte, indem man dieses Gas in reinem Zustande durch dieselben leitet und diese also beim Druck einer Atmosphäre damit zusammenbrächte. Der Fehler wird jedoch minimal, wenn man die Absorptionsmittel so sättigt, dass die gelösten Gasmengen genau dem Patialdrucke entsprechen, welchen die Gasantheile bei der nachfolgenden Analyse ausüben. Wenn dies nun auch im theoretischen Sinne nicht möglich ist, so wird es doch bis zu einem in den meisten Fällen völlig ausreichenden Grade dadurch erreicht, dass man mit denselben Absorptionsmitteln zwei oder drei Analysen desselben Gasgemenges direkt hintereinander macht. Gerade dieser Umstand ist es, welcher der Arbeit in den von mir früher vorgeschlagenen Pipetten die grosse Schärfe giebt, was mit den einfachen Gasbüretten überhaupt nicht erreicht werden kann. Bei der Untersuchung der Gasgemische der Technik, wo es sich um fortlaufende Reihen von Analysen handelt, halten sich die Pipetten von selbst genügend gesättigt, so dass ein doppeltes Analysiren überhaupt nicht nöthig ist.

Als Beleg für die ausgesprochenen Behauptungen dienen die von mir vergleichsweise einerseits über wässrigen Flüssigkeiten, andererseits über Quecksilber ausgeführten Analysen eines Leuchtgases [1]).

Das Stickoxydulgas macht hiervon keine Ausnahme, es steht sogar in Bezug auf die Löslichkeit in Wasser noch hinter der Kohlensäure zurück, da ein Theil Wasser nach Bunsen bei 16.6° 0.969 Kohlensäure, hingegen bei 16.2° C. nur 0.747 Stickoxydulgas absorbirt.

Ehe ich an die Ausarbeitung der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Verbrennungsmethode ging, habe ich eine Anzahl Versuche gemacht, ob man ohne Verlust stickoxydulhaltige Gase mit gesättigten Absorptionsmitteln behandeln könne und gefunden, dass dies durchaus möglich ist. Ich verfuhr in der Weise, dass ich ein Stickoxydulgas durch Behandeln mit Kalilauge und Phosphor von allen durch diese Reagenzien absorbirbaren Bestandtheilen befreite und dann mit diesem Gase Kalilauge und feuchten Phosphor in Berührung brachte. Die so mit Stickoxydulgas gesättigten Absorptionsmittel wurden dann mit frischen Mengen Gas zusammengebracht, wobei keinerlei Volumänderung mehr gemessen werden konnte. Die Sättigung erfolgt am zweckmässigsten, indem man zwei Analysen kurz hintereinander macht, die zweite Analyse giebt dann richtige Werthe. Da das Stickoxydul in Gasgemischen immer zuletzt zur Analyse gelangt, so muss man sich als Sperrflüssigkeit des Quecksilbers bedienen, die Pipetten müssen mit Reagenz und Quecksilber gefüllt werden.

[1]) Siehe Walther Hempel: Neue Methoden zur Analyse der Gase, S. 64.

183. Walther Hempel: Ueber die Löslichkeit der Gase in vulcanisirtem Gummi.

(Eingegangen am 14. April.)

Durch die Versuche von K. Zulkowsky[1]) ist bekannt, dass der Gummi in hohem Maasse die Eigenschaft besitzt, gewisse Gase, vor allen die lichtgebenden Bestandtheile des Leuchtgases zu absorbiren.

Um einen fernerweiten Aufschluss zu erhalten, welchen Einfluss Gummiverbindungen bei der Gasanalyse ausüben, habe ich das Verhalten gegen Kohlensäure und Stickoxydulgas untersucht und gefunden, dass sich Gummi gegen dieselben vollständig entsprechend einer Flüssigkeit verhält.

Es wurden Stücke von vulkanisirtem Gummi in einer Messkugel so lange mit den Gasen in Berührung gelassen, als Absorption erfolgte. Dann wurde das rückständige Gas mit einer Gaspipette aus der Kugel herausgenommen und durch Luft ersetzt. Es zeigte sich so, dass Stücke schwachen Gummischlauches von etwa 3 cm Länge und 4 bis 5 mm äusserem Durchmesser etwa 0.2 ccm Kohlensäure und 0.9 ccm Stickoxydulgas zu absorbiren vermögen, welche sie beim Verweilen in einer Luftatmosphäre vollständig wieder abgeben.

Diese Versuche lehren einerseits, dass man bei ganz exakten Analysen keinerlei Gummiverbindungen verwenden darf, sie zeigen jedoch andererseits, dass die Absorptionsfähigkeit des Gummis so gering ist, dass dieselbe bei Arbeiten, wo nicht höchste Genauigkeit verlangt wird, nicht in Betracht kommt, zumal dann, wenn nur ein schnelles Passiren der Gase durch Glasröhren, welche mit kurzen Gummistücken verbunden sind, in Frage kommt.

Die Absorptionsfähigkeit des Gummis lässt sich im Vorlesungsexperiment sehr schön in der Weise zeigen, dass man einen Kohlensäureentwicklungsapparat oder einen Gasometer mit Stickoxydulgas durch einen langen Gummischlauch mit einer Glasröhre verbindet, welche in eine gefärbte Flüssigkeit taucht und dann durch einen starken Gasstrom alle Luft aus dem Schlauch verdrängt, es steigt dann, nach dem Absperren des Gaszuflusses, die gefärbte Flüssigkeit langsam in die Glasröhre zurück, ein Zeichen, dass das im Schlauch eingeschlossene Gasvolum sich durch Absorption vermindert, fände Diffusion statt, so müsste das Gasvolum sich vergrössern, da das specifische Gewicht der Kohlensäure und des Stickoxydulgases grösser ist als das der Luft.

Die Löslichkeit der Gase in vulkanisirtem Gummi bedingt, dass es schlechterdings unstatthaft ist, sich wie von Winkler vor-

[1]) Diese Berichte V, 759.

geschlagen[1]) zum Aufbewahren von Gasen, welche analysirt werden sollen, der Gummibehälter zu bedienen, da alle die Gase, welche wegen ihrer Löslichkeit nicht mit Wasser in Berührung kommen dürfen, auch stark von Gummi absorbirt werden.

In der Löslichkeit des Stickoxydulgases in Gummi ist zum Theil der Grund zu suchen, warum die Anästhesirung mit diesem Gase mit so sehr verschiedenem Erfolge angewendet worden ist. Bewahrt man nämlich Stickoxydulgas in Gummisäcken auf, so verschwindet nach kürzester Zeit der grösste Theil desselben durch Absorption, während etwaige Verunreinigungen der wenig löslichen Gase von Stickstoff und Sauerstoff sich Wochen und Monate lang unvermindert erhalten.

Von diesem Gesichtspunkt aus kann ich die Abänderungen, welche Lunge[2]) für meine Gaspipetten vorschlägt, nicht als Verbesserungen ansehen, da dieselben durch Anbringung eines Zweigglasstückes mit Gummiverschluss einen ihrer grössten Vorzüge verlieren, nämlich den, dass die Gase während der Absorption nur mit durchaus verschmolzenen Glastheilen und Absorptionsmittel in Berührung sind. Im Uebrigen erwähne ich, dass wir schon seit Jahren in meinem Laboratorium die Gaspipetten und Büretten für die technische Gasanalyse für gewisse Zwecke anstatt mit wässrigen Flüssigkeiten mit Quecksilberfüllung anwenden.

Im innigen Zusammenhang mit den eben besprochenen Fragen steht die Thatsache, dass es so sehr schwer ist, Gase im Zustande grösster Reinheit herzustellen, so dass sie weniger als 1/4 pCt. Verunreinigungen haben. Es gehört zu den Unmöglichkeiten, bei der Dumas'schen Stickstoffbestimmung durch Durchleiten eines Kohlensäurestromes durch die Elementarröhre ein Gas zu erhalten, welches ganz durch Natronlauge absorbirt wird. Der Grund liegt hierbei offenbar in den Gummiverbindungen, welche immer Stickstoff und Sauerstoff abgeben.

Man erhält im hohen Maasse reine Gase, wenn man die Entwicklung aus durchaus verschmolzenen Glasgefässen vornimmt und dieselben über Quecksilber mit der Vorsicht auffängt, dass man die Apparate vor der definitiven Füllung erst zwei Mal mit dem Gase füllt und mit einer Gaspipette wieder entleert, wodurch die im Innern sitzende Gashaut von Luft weggebracht wird. Es ist mir so immer gelungen, Kohlensäure, Sauerstoff u. s. w. herzustellen, in denen weniger als 0.1 pCt. fremde Bestandtheile enthalten waren.

---

[1]) Winkler, Chemische Untersuchung der Industriegase. 2. Abth. S. 42.
[2]) Diese Berichte XIV, 2193.

184. Walther Hempel: Die Conservirung von Gegenständen aus vulkanisirtem Gummi.

(Eingegangen am 14. April.)

Seit einer Reihe von Jahren habe ich Versuche angestellt, um die Ursachen kennen zu lernen, welche das Hartwerden des Gummis veranlassen und eine Methode zu finden, welche gestattet, den Gummi lange Zeit zu conserviren. Von dem Gedanken geleitet, dass das allmähliche Verdunsten der Lösungsmittel des Gummis, welche bei der Vulkanisirung Verwendung finden, eine Hauptursache dabei bildet, habe ich versucht diese Verdunstung zu vermeiden, resp. die verdunsteten Lösungsmittel durch andere zu ersetzen, was in der That vom günstigsten Erfolge gewesen ist. Beim direkten Einlegen des Gummis in die fraglichen Flüssigkeiten wurde immer zuviel von denselben aufgenommen, der Zweck ward jedoch dadurch erreicht, dass man die Gegenstände in einer mit dem Dampf der Lösungsmittel gesättigten Atmosphäre brachte.

Gummistopfen, Schläuche u. s. w., welche ihre volle Elasticität noch haben, schützt man vor dem Verderben, indem man sie in Exicatoren oder grossen Glasbüchsen aufbewahrt, in welchen sich ein offenes Gefäss mit gewöhnlichem Petroleum befindet. Das einfache Aufbewahren in hermetisch schliessenden Glasgefässen genügt an sich schon, um Gummi auf lange Zeit wesentlich zu conserviren. Ganz zu verwerfen ist die Aufbewahrung in hölzernen Kästen. Belichtung ist so weit thunlich zu vermeiden.

Alte hart gewordene Gegenstände werden in kürzester Zeit wieder weich, wenn man sie in einem Gefäss mit Schwefelkohlenstoffdampf zusammen bringt. Auf die Dauer ist jedoch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffdampfes zu stark, es muss darum der so weich gemachte Gummi später ebenfalls in Petroleumdampf gebracht werden.

Diese einfache Regenerationsmethode leistet sehr gute Dienste bei harten Stopfen; Schläuche werden meist nicht wieder voll brauchbar, da natürlich die kleinen Risschen, welche beim Hartwerden entstehen, nicht wieder geschlossen werden können.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Ueber die Ferricyanwasserstoffsäure von Joannis (*Compt. rend.* **94**, 541). Vergl. das Referat im vorhergehenden Hefte *dieser Berichte*. Rein krystallisirt hat Verfasser die Verbindung nicht herstellen können. Durch Schwefelsäure und Weinsäure wird eine Lösung von K_3FeCy_6 nicht vollständig zersetzt, daher aus der beobachteten Wärmeentwickelung kein sicherer Schluss gezogen werden kann. Die Neutralisationswärme wurde schliesslich bestimmt mit einer Lösung von H_3FeCy_6, die durch Oxydation von Ferrocyanwasserstoffsäure mittelst Brom gewonnen war und folglich gleichzeitig Bromwasserstoff enthielt. Es fand sich als wahrscheinlichster Werth

$$(H_3FeCy_6\,aq, 3KOH\,aq) = 3 \times 14.5\,Cal.$$ Horstmann.

Untersuchungen über chemische Aequivalenz — I. Sulfate von Mangan und Nickel von Edmund J. Mills und J. H. Bicket (*Philos. Mag.* 13, 169—177).

Untersuchungen über chemische Aequivalenz — II. Sulfate von Nickel und Cadmium von Edmund J. Mills und Bertram Hunt (*Philos. Mag.* 13, 177—179). Lösungen der bezeichneten Salze, in verschiedenen Verhältnissen gemischt, wurden mit constanten Mengen kohlensauren Natrons gefällt und im Niederschlage die Mengenverhältnisse zwischen den Bestandtheilen der Mischung ermittelt. Daraus und aus dem Verhalten jedes einzelnen dieser Salze gegen dasselbe Fällungsmittel werden Coëfficienten der Fällbarkeit berechnet. Die Resultate, welche die Verfasser aus ihren Versuchen ziehen, und deren eines sie als wichtig, aber noch der Bestätigung bedürfend bezeichnen, eignen sich nicht zum Auszuge. Schertel.

Die chemische Constitution organischer Körper in Beziehung zu deren physikalischen Eigenschaften von J. W. Brühl, vierter

Theil (*Ann.* 211, 121—178, 371) ist im Wesentlichen in diesen *Berichten* bereits mitgetheilt. Pinner.

Doppelsalze des Quecksilbers von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 482). Fortsetzung der im vorhergehenden Hefte *dieser Berichte* erwähnten Arbeit. Es wurde noch gefunden:

$$(HgJ_2, KJ) + 2.1\ Cal; (HgJ_2 + KJ, H_2O) + 0.2\ Cal.$$

Die Bildung eines Chlorojodids des Quecksilbers in verdünnter Lösung macht sich durch thermische Wirkung nicht bemerklich, wenn sie überhaupt stattfindet. Wenn man aber Jodid und Chlorid in äquivalenten Mengen zusammenschmilzt und nach dem Erkalten in KCy löst, so werden 3.2 Cal. mehr entwickelt, als bei der Lösung der für sich geschmolzenen Bestandtheile gleich nach dem Erkalten. Beim Stehen wird die schwach gelbliche Masse roth, welche Umwandlung durch Pulverisiren sehr beschleunigt wird. Nach vollendeter Umwandlung verhält sich die Masse wie ein Gemisch des krystallisirten Chlorids mit dem rothen Jodid. Das Chlorid für sich allein geschmolzen scheint eine ähnliche Veränderung zu erleiden, wie das Jodid, die sich jedoch nicht in der Farbe bemerklich macht. Das frisch geschmolzene Chlorid entwickelt nämlich beim Lösen mehr Wärme als das krystallisirte. Horstmann.

Doppelsalze des Quecksilbers von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 549). Die Doppelverbindungen des Quecksilbers mit zwei verschiedenen Halogenen, soweit sie überhaupt sich bilden, entstehen ohne merkliche Wärmeentwicklung. Beträchtlichere Wärmemengen werden frei bei der Vereinigung von $HgCy_2$ mit KJ, KBr und KCl. Die Details der Untersuchung möge im Original nachlesen, wer sich dafür interessirt. Horstmann.

Sur les doubles décompositions des sels haloïdes du mercure par les hydracides et par les sels haloïdes du potassium, von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 604). Die Untersuchungen über Quecksilberdoppelverbindungen, welche in mehreren vorangehenden Referaten zu erwähnen waren, hat Berthelot alle in der Absicht angestellt, mit deren Hilfe die Umsetzungen der Quecksilberhaloïdsalze mit andern Haloïdverbindungen in Lösung thermisch zu studiren. In der vorliegenden Mittheilung stellt Hr. Berthelot die nöthigen Nebendaten alle noch einmal zusammen und beginnt mit seinem Hauptthema. Horstmann.

Doubles décompositions des sels haloïdes du mercure von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 678). Fortsetzung der vorstehend erwähnten Mittheilung. Die Details der weitschweifigen Betrachtungen und Beobachtungen dürften höchstens für den Specialisten von Interesse sein; weshalb auch hier auf das Original verwiesen werden darf. Horstmann.

Doubles décompositions des sels haloïdes du mercure; conclusions von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 760). Nochmalige Fortsetzung mit zahlreichen Details. In dem Schlussresumé wird betont, dass bei allen untersuchten Umsetzungen dasjenige System sich vorzugsweise bilde, welches bei seiner Entstehung die grösste Wärme entwickelt, wobei die Bildungswärme der Doppelverbindungen wesentlich mitwirkt. Wo die Beobachtungen auf theilweise Umsetzung schliessen lassen, kann dieselbe durch Bildung saurer Salze und durch die Dissociation der Doppelverbindungen in der Lösung erklärt werden. Kurz, Hr. Berthelot findet, dass weder die Stärke der Säuren nach den gewöhnlichen Schätzungen, noch sonst irgend welche Affinitätscoëfficienten, noch Löslichkeit oder Unlöslichkeit im Sinne Bertholet's, die Resultate beherrschen, sondern einzig und allein die in dem *Essai de Mécanique chimique* entwickelten Prinzipien. Horstmann.

Ueber die Bildungswärme der Ferrocyanwasserstoffsäure und einiger Ferrocyanüre von Joannis (*Compt. rend.* 94, 725). Verfasser mass zur Vervollständigung der thermischen Daten bezüglich der Ferrocyanverbindungen folgende Wärmemengen:

Neutralisationswärmen.

$(H_4FeCy_6 aq, 4KOH aq)$	$= 4 . 13.87$ Cal.
$(H_4FeCy_6 aq, 4NH_3 aq)$	$= 4 . 12.2$ »
$(H_4FeCy_6 aq, 2BaO_2H_2 aq)$	$= 4 . 13.98$ »
$(H_4FeCy_6 aq, 2CaO_2H_2 aq)$	$= 4 . 14.01$ »

Lösungswärmen:

$(H_4FeCy_6$ fest, aq)	bei 10^0	$+ 0.4$ Cal.
$(NH_4)_4FeCy_6 + 3H_2O$, aq)	» 14^0	-6.8 »
$(Ba_2FeCy_6 + 6H_2O$, aq)	» 13^0	-11.4 »
$(Ca_2FeCy_6 + 12H_2O$, aq)	» 10^0	-4.6 »

Neutralisationsversuche mit der Hälfte der Basen ergaben jeweils, dass die entwickelte Wärmemenge der Menge der Base proportional ist, bis zur völligen Sättigung. Die Ferrocyanwasserstoffsäure verhält sich demnach auch thermisch wie eine sehr starke, vierbasische Säure. Ihre Neutralisationswärme kommt derjenigen der Salzsäure gleich (und ist viel grösser als diejenige der Blausäure). Horstmann.

Bildungswärme der Sulfocyansäure und einiger Sulfocyanate von Joannis (*Compt. rend.* 94, 797). Verfasser hat für folgende Vorgänge die Wärmeentwicklung gemessen:

$(2KCy aq, K_2S_3 aq) + 30.86$ Cal. (Die Umsetzung nach der Gleichung $2KCy + K_2S_3 = 2KSCy + K_2S$ geht sehr langsam vor sich, und ist deshalb diese Zahl nicht sehr zuverlässig.)

(KSCy, aq)	bei 13°	— 6.13 Cal.
(HSCyaq, KOHaq)	» 15°	+ 14.0 »
(HSCyaq, NaOHaq)	» 14°	+ 14.12 »
(HSCyaq, NH_3aq)	» 14.5°	+ 12.55 »
(NH_4SCy, aq)	» 12°	— 5.67 »
(HSCyaq, $AgNO_3$)	» 15°	+ 22.44 »
(2KSCyaq, $Pb(C_2H_3O_2)_2$)	» 14°	+ 7.36 »
(2KSCyaq, $HgCl_2$aq)	» 13.5°	+ 14.6 »

Die Bildungswärmen der Sulfocyanate, die sich nach diesen Zahlen berechnen, liegen zwischen den Bildungswärmen der entsprechenden Jodüre und Bromüre. Horstmann.

Ueber den Einfluss der Masse bei der gegenseitigen Ersetzung der Halogene von A. Potilitzin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1) 82). Wenn Brom nicht in äquivalenten, sondern in grösseren Mengen auf Chlormetalle einwirkt, so ist die Menge des verdrängten Chlors desto grösser, je mehr Brom angewendet wird. Die absolute Grösse der Verdrängung jedoch ist, bei gleichem Verhältniss der Massen der reagirenden Körper, für die verschiedenen Chlormetalle verschieden und wird, ganz so wie bei der Einwirkung in äquivalenten Mengen (*diese Berichte* XIV, 2044), nur durch das Atomgewicht der Metalle bedingt. Die Grösse der Verdrängung wächst anfänglich proportional den Quadratwurzeln aus den die Anzahl der Bromäquivalente angebenden Zahlen; bei fortgesetzter Vergrösserung der angewandten Brommasse aber wird die Zunahme der Grösse des verdrängten Chlors immer geringer und muss zuletzt gleich Null werden. Folgende Tabelle zeigt in Procenten die, jedesmal aus zwei oder mehreren Versuchen abgeleiteten, mittleren Chlormengen an, welche bei fortwährend steigender Menge des Broms von letzterem verdrängt werden.

Me = Metalle	Na	K	Ag	Ca	Sr	Ba	Pb	Hg	Bi
MeCl + ¼ Br	—	—	14.69	—	—	—	—	—	—
» 1 »	5.57	9.78	27.28	2.5	5.21	7.78	12.43	12.02	5.38
» 3 »	—	14.70	—	—	—	—	—	—	—
» 4 »	11.51	17.91	49.0	—	—	17.45	20.47	22.76	9.16
» 6.5 »	—	—	60.08	—	—	18.59	—	—	—
» 8.6 »	—	—	66.23	—	—	—	—	—	—
» 9.0 »	—	28.90	—	8.28	14.12	22.48	33.81	—	—
» 9.25 »	—	—	67.08	—	—	—	—	—	—
» 9.41 »	—	—	67.89	—	—	—	—	—	—
» 11.8 »	—	—	—	—	—	—	36.21	—	—
» 15 »	—	—	78.24	—	—	31.13	—	—	—
» 16 »	—	30.75	—	—	—	—	—	—	—
» 20 »	—	—	—	—	—	31.05	—	—	—
» 25 »	—	39.91	—	—	—	34.71	—	—	—
» 35 »	—	—	—	—	—	40.31	—	—	—
» 51 »	—	—	—	—	—	—	58.46	—	—
» 81 »	—	—	—	—	—	45.42	—	—	—
» 100 »	—	—	—	—	—	43.33—44.84	—	—	—

Alle Versuche wurden in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt, in deren Mitte sich das Chlormetall in einem Porzellanschiffchen befand und deren Enden etwas heruntergebogen waren. Die erforderliche Menge des Broms befand sich in dem einen Ende der Röhre und wurde nun während des 2 bis 3 Stunden dauernden Versuches abwechselnd aus dem einen in das andere Ende getrieben. Die Temperatur des auf einem gewöhnlichen Verbrennungsofen erhitzten Rohres schwankte zwischen 400° und 450°. Die meisten der in der Tabelle angeführten Zahlen zeigen jedenfalls nicht die Grenzen der möglichen Verdrängungen an, die aller Wahrscheinlichkeit nach von der Temperatur abhängen, denn je höher die letztere, desto schneller wird die Grenze der Verdrängung erreicht. Dass auch hier die Atomgewichte der als Chlorverbindungen angewandten Metalle und die Masse des Broms bedingend sind, zeigt folgende Tabelle:

Me = Metalle . .	Na (T = 250°)	K (T = 260°)
MeCl + Br . .	2.77 pCt.	4.88 pCt.
» —4 » . .	5.21 »	8.00 »
» —9 » . .	9.13 »	—

Die Versuche mit Chlorsilber, in welchen die zugeschmolzenen Röhren 3 — 4 Stunden lang im Luftbade auf 315° erhitzt wurden, ergaben im Mittel bei Anwendungen von $^1/_4$, $^1/_2$, 1, 4, 9, 12 und 25 Aequivalenten Brom: 11.37, 18.16, 26.52, 48.26, 58.60, 67.79 und 67.03 pCt. verdrängten Chlors. Bei einer Versuchsdauer von $6^1/_4$ Stunden verdrängten 12 und 25 Aequivalente Brom 71.30 und 70.79 pCt. Chlor. Bei Anwendung von mehr als 12 Aequivalenten Brom übt also die weitere Zunahme der Masse desselben schon keinen Einfluss mehr auf die Menge des verdrängten Chlors aus. Wie viel Brom man also auch anwenden mag, bei einer gegebenen Temperatur und einer bestimmten Dauer wird immer nur eine bestimmte Menge von Chlor verdrängt werden. Dasselbe lässt sich über den Einfluss der Temperatur und der Dauer sagen. In gewissen Grenzen wenigstens besteht bei einem bestimmten Verhältniss zwischen den Mengen des Broms und des Chlors (als Chlormetall) eine konstante Verdrängungsgrösse, die weder von der Temperatur, noch von der Dauer abhängt. Beim Einwirken von 1 bis 4 Aequivalenten Brom auf Chlorsilber z. B. werden sowohl bei 315°, als auch bei 400 bis 450° ein und dieselben Chlormengen verdrängt. Bei Anwendung von äquivalenten Mengen Brom und $BaCl_2$ werden immer ungefähr 7.7 pCt. Chlor verdrängt, einerlei ob der Versuch $1^1/_2$ oder 6 Stunden dauert. — In allen in vorliegender Arbeit angeführten Versuchen sieht Ver-

fasser wieder eine Bestätigung seiner Ansicht, dass die Richtung einer Reaktion nicht durch die sich dabei ausscheidende Wärmemenge, sondern durch das Atomgewicht, die Werthigkeit, die Masse der reagirenden Körper und die Temperatur bedingt wird. Chlor und Brom können sich gegenseitig verdrängen. Werden z. B. Bromdämpfe über Chlorsilber geleitet, so lässt sich das Chlor vollständig verdrängen. Bei 3 Stunden 40 Minuten währendem Ueberleiten von Brom über 0.8065 g Chlorsilber erhielt Verfasser 99.20 pCt. Bromsilber. Jawein.

Anorganische Chemie.

Ueber das unterschwefligsaure (hydroschwefligsaure) Natron von Bernthsen (*Ann.* 211, 285—305). In der vorliegenden Abhandlung sucht Verfasser durch neue Thatsachen zu belegen, dass das hydroschwefligsaure Natron die von ihm aufgestellte Formel $Na_2S_2O_4$ besitze und nicht die von Schützenberger angegebene $NaHSO_2$. Pinner.

Ueber die Wirkung von Schwefelsäure auf Zink und Zinn von M. M. Pattison-Muir und C. E. Robbs (*Chem. News* 45, 69). Schwefelsäure, welche auf $7H_2SO_4$ 2 bis 4 H_2O enthielt, wirkte erst bei 200° bis 210° C. auf Zink ein; es entstand kein Schwefelwasserstoff, aber viel schweflige Säure und mit abnehmender Concentration wachsende Mengen Schwefel; $7H_2SO_4 : 6H_2O$ lieferten bei gleicher Temperatur viel Schwefelwasserstoff, beträchtliche Mengen Schwefel, aber keine schweflige Säure. Die Säuren mit 1, 2 und 8 Atomen H_2O auf $1H_2SO_4$ begannen schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff zu entwickeln, deren Menge mit der Temperatur sich steigerte, nur bei der ersten der drei Concentrationen wurde noch Schwefel in beträchtlicher Menge niedergeschlagen. Aus den noch verdünnteren Säuren entstand bei niedrigeren Temperaturen fast nur Wasserstoff; erst bei 100° und darüber mischten sich deutlichere Mengen Schwefelwasserstoff bei. — Auf Zinn wirkten die Säuren $7H_2SO_4 + H_2O$ und $H_2SO_4 + H_2O$ bei 20° C. nur wenig; erstere gab Spuren von schwefliger Säure und Schwefel, letztere von Schwefelwasserstoff und Schwefel; bei 110—120° C. entwickelten sich aus ersterer grosse Mengen schwefliger Säure und Schwefel, aus letzterer Spuren von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. (Siehe auch *diese Berichte* XIII, 1478.) Schertel.

Ueber ein Schwefeloxychlorür von J. Ogier (*Compt. rend.* 94, 446 und *Soc. chim.* 37, 293). Erhitzt man gleiche Gewichtstheile von Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 mehrere Stunden in ge-

schlossener Röhre auf 250°, so entweicht beim Oeffnen der Röhre viel schweflige Säure, und die rothe Flüssigkeit liefert beim Fractioniren erst unter vermindertem, dann bei gewöhnlichem Druck eine bei 60—61° siedende, tief rothe Flüssigkeit von der Zusammensetzung S_2OCl_4. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn auch schwieriger, beim Erhitzen von Schwefelchlorür, Thionylchlorid und Chlor auf 250° ($S_2Cl_2 + 2SOCl_2 + 2Cl = 2S_2OCl_4$). Die Verbindung besitzt noch stärkeren Geruch als Schwefelchlorür, hat bei 0° das specifische Gewicht 1.656, wird durch Wasser in complexer Weise zersetzt, indem Schwefel sich abscheidet und Salzsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure und beträchtliche Mengen von Thionsäuren sich bilden, zerfällt sehr leicht beim Erhitzen schon unter 100° in Schwefelchlorür, schweflige Säure und Chlor, so dass auch die fractionirte Destillation nur unter erheblichem Verlust auszuführen ist ($4S_2OCl_4 = 2SO_2 + 3S_2Cl_2 + 5Cl_2$) und wird durch absoluten Alkohol ohne Abscheidung von Schwefel zersetzt, indem sich Salzsäure, Chloräthyl und schweflige Säure entwickeln. Destillirt man die alkoholische Lösung, so geht zunächst der überschüssige Alkohol über, dann scheidet sich plötzlich Schwefel in grosser Menge ab und schliesslich destillirt bei 150° die Hauptmenge, welche den neutralen Schwefligsäureäther darstellt. Die bei vermindertem Druck bestimmte Dampfdichte wurde = 3.9 gefunden, so dass die Verbindung im Dampfzustande 4 Volumen erfüllen würde. Pinner.

Ueber die Sättigung der Phosphorsäure durch Basen und über die chemische Neutralität von A. Joly (*Compt. rend.* 94, 529). Nach den Versuchen von Berthelot und Longuinine braucht die mit Lakmus roth gefärbte Phosphorsäure ungefähr 1.5 Aequivalente von Kalium- oder Natriumhydrat bis zum Eintreten der übrigens nicht scharf zu beobachtenden Neutralität. Verfasser hat diese Versuche wieder aufgenommen, aber als Indicator nicht Lakmus benutzt, sondern *Orange No. 3* (*Poirrier*) und ausserdem *Helianthin*. Beide sind Azofarbstoffe, die durch freie Säuren roth gefärbt werden, während sie in Salzlösungen gelb sind. Hierbei stellte sich heraus, dass zur Neutralisation der Phosphorsäure genau 1 Aequivalent Alkali nothwendig ist, ebenso, dass in einer Lösung von Na_2HPO_4 erst nach Zusatz von 1 Aequivalent Salzsäure oder Schwefelsäure Rothfärbung des Farbstoffes eintritt. Pinner.

Ueber die chemische Zusammensetzung der »Pennant Grits« in unmittelbarer Nähe und in einiger Entfernung von Kohlenschichten von Eduard Wethered (*Chem. Soc.* 1882, 79—84). Verfasser belegt durch eine Reihe von Analysen, dass der als »Pennant Grit« bezeichnete Sandstein der westlichen Kohlenlager Englands im Contacte mit Kohlenflötzen und in geringer Entfernung von denselben thonige Beschaffenheit annimmt. Schertel.

Ueber die Einwirkung von Salz auf geschmolzenes Kupfer in verschiedenen Graden der Uebergare von R. Monger (*Chem. News* **45**, 80). Der Verfasser liess Kupfer in geschmolzenes Salz eintropfen und etwa 10 Minuten unter der Salzdecke im Ofen. Der Kupferregulus zeigte nach dem Erkalten stets die Eigenschaften des hammergaren und hatte je nach dem Grade der Uebergare, in welchem er sich befunden, an Gewicht verloren; (0.47—4 pCt.). Bei wiederholter, gleicher Behandlung erlitt er keinen Gewichtsverlust mehr. Verfasser berechnet den Verlust als Kupferoxydul und glaubt auf seine Beobachtung eine rasche Methode der Bestimmung von Kupferoxydul im Kupfer gründen zu können. Schertel.

Eine neue Art von Borwolframaten von D. Klein (*Bull. soc. chim.* **37**, 202—208). Da das früher (*diese Berichte* XIV, 360, 254) beschriebene Tetranatriumborduodeciwolframat $12WO_3 . Bo_2O_3 . 2Na_2O . 2H_2O + 21aq$ sich von dem Kaliumsalz $12WO_3 . Bo_2O_3 . 2K_2O . 2H_2O + 15aq$ in seinem Verhalten gegen siedende Salzsäure wesentlich unterscheidet — letzteres wird erst nach wiederholter Digestion, ersteres nach einigen Augenblicken unter Abscheidung von Wolframsäure zerlegt, — so hat der Verfasser das Natriumsalz in Salze mit anderen Basen übergeführt und dabei erkannt, dass dabei eine neue Art von Salzen: Borquatuordeciwolframate entstehen, dass also das Natriumsalz einer anderen Reihe als das eingangs erwähnte Kaliumsalz angehört. — Das Baryumsalz wird aus dem Natriumsalz gewonnen, wenn man eine warme, gesättigte Lösung des letzteren mit einem kleinen Ueberschuss siedend gesättigter Chlorbaryumlösung versetzt: es wird dabei etwas Salzsäure frei, und man darf daher nicht kochen, weil sonst Zersetzung des Baryumborowolframates unter Abscheidung von Wolframsäure eintreten würde. Nach dem Erkalten scheidet sich ein weisses, anscheinend krystallinisches Salz aus, welches aus möglichst wenig lauem Wasser umkrystallisirt, eine schwammige, hygroskopische Masse darstellt. Durch Kochen der Lösung bildet sich Wolframsäure und Baryumwolframborat; durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser zerlegt sich die Substanz und zwar wahrscheinlich in eine Borwolfram- oder Metawolframsäure und ein basisches Salz; diese Zerlegung wird hintangehalten und die Krystallisation begünstigt durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure. Der Wassergehalt des Salzes schwankt, es scheint zu effloresciren. Bei 160° getrocknet, zeigt es die Formel $14WO_3 . Bo_2O_3 . 3BaO . 5H_2O$. Mit Salzsäure zur Trockniss gebracht und dann mit Salzsäure wieder aufgenommen, hinterlässt das Salz im Mittel 14.79 pCt. unlöslicher Wolframsäure. — Das Kaliumsalz, $14WO_3 . Bo_2O_3 . 3K_2O . H_2O + 21aq$, feine Nadeln, wurde aus dem Baryumsalz und Kaliumsulfat bereitet. Es scheidet, mit Salzsäure gekocht, voluminöse Wolframsäure ab. — Das Silbersalz, $14WO_3 . Bo_2O_3 . 3Ag_2O . H_2O + 7aq$, wird aus dem Baryumsalz

und Silbernitrat in Form eines weissen Krystallpulvers gewonnen, welches in der Kälte fast gar nicht, in der Hitze nur spärlich löslich ist. Bei der Calcination (Wasserbestimmung) zerfällt es partiell unter Abscheidung metallischen Silbers (Schwärzung). — Die Säure scheint Doppelsalze zu bilden: setzt man Chlorbaryumlösung (nicht im Ueberschuss) zu jener Lösung, welche, mit Salzsäure angesäuert, das eingangs erwähnte Natriumsalz liefert (vergleiche *diese Berichte* XIV, 254, 360), und filtrirt darnach von der entstandenen pulverigen Fällung ab, so giebt das Filtrat Kryställchen, welche in der Kälte sehr schwach, in der Hitze stärker löslich sind. Die Analyse führte zur Formel $12WO_3 . Bo_2O_3 (3\frac{1}{2}BaO . 1\frac{1}{2}Na_2O) 6H_2O + 29$ aq. Das analog zusammengesetzte Natriumstrontiumdoppelsalz bildet sich aus möglichst concentrirten Lösungen in ähnlicher Weise; es stellt ein schweres nach 24 Stunden krystallinisch erstarrendes Oel dar. Die beiden Doppelsalze sind indess vielleicht als Molekularverbindungen je zweier Salze aufzufassen. Freie Borquatuordeciwolframsäure liess sich aus dem Mercurosalz, dem einzigen fast unlöslichen Salz, nicht bereiten: im Vacuum eingeengt, schied sie Wolframsäure ab. Verfasser konnte trotz seiner Bemühungen das Bor nicht anders als aus der Differenz (nach dem Verjagen mit Flussäure) bestimmen, was er in Anbetracht der complexen Natur der Verbindungen bedauert. Gabriel.

Ueber die Beständigkeit des Kupferoxydhydrates von D. Tommasi (*Bull. soc. chim.* **37**, 197—202). Verfasser hat den Einfluss gewisser Lösungen (Alkalien, Salze etc.) auf die Beständigkeit des Kupferoxydhydrates bei verschiedenen Temperaturen untersucht. — Das zu den Versuchen benutzte, völlig reine, von schwarzen Partien freie Kupferoxydhydrat wurde durch Zusammengiessen äusserst verdünnter Lösungen von Natron und von Kupfersulfat bei Gegenwart von Eis bereitet, mit kaltem Wasser ausgewaschen und an einem kühlen Orte aufbewahrt. — Aus der ersten Versuchsreihe ergiebt sich eine zunehmende Zersetzbarkeit des Oxydhydrates (bei etwa 6° und einwöchentlicher Wirkungsdauer) bei nachstehender Reihenfolge: Wasser, Natronlauge von 0.25 pCt. Natronlauge von 1 pCt., Natriumacetat von 10 pCt., Natronlauge von 2 pCt., Natriumsulfat von 10 pCt. Dagegen blieb das Kupferoxydhydrat mit 10 procentiger Chlorcalcium- oder Zuckerlösung mehrere Monate lang unverändert blau. Die eigenthümliche Erscheinung, dass verdünnte Natronlauge das Oxydhydrat stärker zerlegt als concentrirte, wurde noch besonders geprüft: so wurde z. B. Oxydhydrat nach 48 Stunden bei 6—7° mit 0.2procentiger Lauge schwarz, während es mit 10procentiger blau blieb. Auf Grund der zweiten Versuchsreihe gruppiren sich, nach zunehmender Zersetzungskraft geordnet, die angewandten Substanzen folgendermaassen: Soda von 5 pCt., Wasser, Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium (von je 10 pCt.). Kaliumchlorat und Mangansulfat entziehen bei 8—9° in 24 Stunden dem Oxydhydrat

kein Wasser; Nickelsulfat giebt eine apfelgrüne Färbung (wahrscheinlich ein basisches Kupfernickeldoppelsalz) und Bleinitrat wird theilweis in Kupfernitrat und Bleioxydhydrat verwandelt.

Den Einfluss der verschiedenen Lösungen auf den Wärmegrad, bei welchem Kupferoxydhydrat Wasser verliert, zeigt folgende Tabelle:

Natriumcarbonat . .	von	5 pCt.	50°
Kaliumchlorid . . .	»	10 »	71°
Natronlauge	»	10 »	74°
Wasser	»	— »	77°
Natriumacetat . . .	»	10 »	78°
Natriumsulfat . . .	»	10 »	79°
Natronlauge	»	— »	83°
»	»	0.5 »	84°
Kaliumbromid . . .	»	10 »	85°
Kaliumchlorat . . .	»	— »	85°
Kaliumjodid	»	10 »	86°
Calciumchlorid . . .	»	10 »	Das Oxyhydrat
Mangansulfat	»	10—0.3 pCt.	bleibt selbst bei
Zucker	»	10 pCt.	100° blau.

Feuchtes Kupferoxydhydrat besitzt übrigens die Eigenschaft aus Alkalisalzlösungen gewisse Mengen Alkali freizumachen (vergl. *diese Berichte* XIV, 836); liegt z. B. Chlornatrium vor, so verbindet sich das Chlor mit dem überschüssigen Oxydhydrat zu Kupferoxychlorid.

Gabriel.

Ueber Chromsäure und deren Salze von Maurice Prud'homme und Felix Binder (*Bull. soc. chim.* **37**, 194—196). Dass bei der Doppelzersetzung zwischen Kaliumbichromat und gewissen Metallsalzen (z. B. Baryumchlorid) Monochromat und freie Chromsäure entsteht, erscheint den Verfassern als eine neue Stütze der Ansicht, dass die Bichromate eine Molekularverbindung von Monochromat mit leicht abspaltbarer Chromsäure sind; thatsächlich kann man gewisse Chromate (NH_4, K, Na u. s. w) durch Einwirkung freier Chromsäure in Bichromate überführen. Umgekehrt entsteht oft aus Kaliumbichromat und einer alkalischen Erde oder deren Carbonat ein Doppelsalz der Chromsäure, während mit Zink-, Aluminium-, Kupfer-, Chromhydroxyd u. s. w. Kaliumchromat und das Chromat der betreffenden Base gebildet wird. Diese Darstellung ist für manche Chromate (z. B. des Zinks) sehr geeignet, welche sonst nur aus freier Chromsäure und dem entsprechenden Oxyd bereitet werden können. Giesst man in Natriumbisulfitlösung von 30° Baumé genügend concentrirte Kaliumbichromatlösung, so wird die Flüssiggeit grün und erstarrt in Folge der Bildung von Chromoxyd: ist Bichromat im Ueberschuss vorhanden, so erhält man braunes chromsaures Chromoxyd. Wie Natriumbisulfit wirkt

Schwefelwasserstoff oder Natriumhyposulfit auf Kaliumbichromat (vgl. O. Popp, *diese Berichte* IV, 58). Gabriel.

Allmähliche Veränderung des Eisenoxydhydrates von D. Tommasi und G. Pellizzari (*Bull. soc. chim.* **37**, 196—197). In 3 Flaschen mit Glasstopfen bewahrte man fast gleiche Mengen Eisenoxydhydrat ein Jahr lang, und zwar No. 1 im Sonnenlicht, No. 2 im zerstreuten Tageslicht, No. 3 im Dunkeln. Darnach wurde der nicht mehr gelatinöse und braunroth gewordene (zuvor braune) Inhalt auf seinen Gehalt an normalem und modificirtem Eisenoxydhydrat mittelst verdünnter Salzsäure (4—5 pCt. concentrirte Säure enthaltend) geprüft, ferner das colloidale Eisenoxyd (Graham) vom salzsäureunlöslichen Oxyd mit Wasser getrennt und dann mit Natriumsulfat gefüllt. Es ergab sich dabei:

	I.	II.	III.
Fe_2O_3 löslich in HCl	67.075	67.962	72.876
löslich in H_2O	0.281	0.281	0.338
unlöslich in HCl	32.644	31.757	26.786

Aus den Versuchen folgt, dass bei kurzem Aufbewahren von Eisenoxydhydrat unter Wasser nur ein kleiner Theil Säure unlöslich wird, dass daneben geringe Mengen colloidalen Oxydes sich bilden, dass das Licht die Umwandlung sehr wenig beeinflusst, und dass direktes Sonnenlicht — wahrscheinlich weil wärmer — etwas stärker als diffuses wirkt. Gabriel.

Ueber die Reaktion von Chromsäureanhydrid mit Schwefelsäure von C. F. Cross und A. Higgin (*Chem. Soc.* 1882, 113—115). Die lavendelgrüne unlösliche Verbindung, welche unter Sauerstoffentwickelung entsteht, wenn wasserfreie Chromsäure mit Schwefelsäure bis nahe zum Siedepunkt der letzteren erhitzt wird, hat nach den Verfassern keine constante Zusammensetzung; eine Analyse ergab Zahlen, welche zur Formel $4Cr_2O_3 . 7H_2O . 13SO_3$ passten. Doppeltchromsaures Kali giebt unter den gleichen Umständen eine körnige, grasgrüne, kalihaltige Verbindung. Schertel.

Ueber das Vorkommen von krystallisirtem Paraffin in Hohlräumen einer Basaltlava von Paternò in der Nähe des Aetna von Orazio Silvestri (*Gazz. Chim. Ital.* XII, 9). Verfasser, welcher bereits früher paraffinhaltige Kohlenwasserstoffe in Poren und Blasen der Lava des Aetna untersucht hatte, (die Poren sind mit Kalkspath und Arragonit ausgekleidet; siehe Sitzungsberichte der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde in Bonn. Sitzung der physik. Section vom 19. Februar 1877. D. Ref.) hat nun auch solche Blasen angefüllt mit krystallisirtem Paraffin gefunden. Sein Schmelzpunkt lag bei 56° C. Schertel.

Ueber die chemische Zusammensetzung einiger Flüssigkeitseinschlüsse in natürlichen Schwefelkrystallen von Sicilien von Orazio Silvestri (*Gazz. Chim. Ital.* XII, 7). Lamellar ausgebildete rhombische Schwefelkrystalle von der Schwefelgrube del Pozzo in Valguarnera zeigen zwischen den Blättern Einschlüsse von farbloser Flüssigkeit, wechselnd mit Gasblasen. Die geruchlose, neutrale Flüssigkeit, von welcher etwa 6 ccm gesammelt wurden, hinterliess 0.1033 pCt. festen Rückstand, welcher aus 53.527 pCt. Chlornatrium, 1.342 pCt. Chlorcalcium, 45.131 pCt. Natriumsulfat bestand und vor dem Spektroskop noch Spuren von Kalium, Strontium und Baryum erkennen liess. Schertel.

Versuche mit Legirungen von Blei, Kupfer und Antimon, um deren Werth und Brauchbarkeit bei Verwendung zu Schwefelsäurekammern zu ermitteln von John Glover. (*Aus den Verhandlungen der »Newcastle-upon Tyne Chemical Society«. Chem. News* **45** 105.) — Platten der verschiedenen Legirungen wurden in die Bleikammern gehängt und 110 Tage in denselben gelassen. In dieser Zeit erfuhr reines Blei 7.5 pCt. Verlust; Legirungen von Blei mit 0.1 bis 0.75 pCt. Kupfer mit wachsendem Kupfergehalte zunehmende Verluste von 7.1 — 8.7 pCt.; Bleiantimonlegirungen (0.1 — 0.5 pCt. Antimon) Verluste von 8.1 — 11.9 pCt. Versuche von Cookson, bei welchen Bleiantimonlegirungen (0.1—1 pCt. Antimon) mit Schwefelsäuren verschiedener Concentration erhitzt worden waren, haben ergeben, dass durch stärkere Säuren die Legirungen stärker angegriffen werden als reines Blei, während in einer Säure von 1.55 specifischem Gewicht die Abnutzung etwas geringer war als die von reinem Blei. Schertel.

Ein Manganeisenerz aus der Umgegend St. Petersburgs von N. Ljubavin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (2) 79). Die Analyse dieses bei Pargala unter dem Rasen vorkommenden Erzes ergab:

In Salzsäure und Sodalösung unlöslichen Rückstand	9.67	pCt.
In Sodalösung lösliche Kieselerde	4.27	»
Thonerde	5.52	»
Eisenoxyd	48.54	»
Manganhyperoxyd	15.86	»
Manganoxydul	5.90	»
Kalk	0.67	»
Magnesia	0.11	»
Wasser und organische Stoffe (aus der Differenz)	9.16	»

Die Bildung dieses Erzes scheint auch noch jetzt vor sich zu gehen, und zwar durch Auslaugen des an der Fundstätte vorkommenden Gerölles von Rapakivigranit. Manganbestimmungen im Orthoklas aus

erratischem Granit ergaben in einem Falle 0.66 pCt., im anderen 0.36 pCt. MnO. Verfasser meint, dass dieser Mangangehalt die rosenrothe Färbung des Orthoklases bedingen könne. — Jawein.

Organische Chemie.

Ueber Butylirung des Anilins von Arth. Studer (*Ann.* **211**, 234—248) ist bereits in *diesen Berichten* XIV, 1472 und 2186 mitgetheilt. Pinner.

Ueber ein Hydramid der Fettreihe (Triisobutylidendiamin) von A. Lipp (*Ann.* **211**, 344) ist bereits in *diesen Berichten* XIV, 1746 mitgetheilt. Pinner.

Ueber Angelicaöl von Laurent Naudin (*Bull. soc. chim.* **37**, 107—110), vergl. *diese Berichte* XV, 254. Gabriel.

Einfluss der Wärme und der Glycerinmengen auf die Zersetzung der Oxalsäure von Lorin (*Bull. soc. chim.* **37**, 104—107), vergl. *diese Berichte* XV, 249.

I. Wenn man bei 108° 1 Aequivalent Glycerin mit 1 Aequivalent gewöhnlicher Oxalsäure in kleinen Antheilen, indem man jedesmal die Gasentwicklung zu Ende kommen lässt, versetzt, so wird anfänglich mehr Wasser frei, als der entwickelten Kohlensäure und dem bei der Aetherification abgespaltenen Wasser entspricht: die Oxalsäure giebt also zunächst einfach Krystallwasser ab. Später hört die Wasser- (und ebenso die Ameisensäure-) Entwicklung fast gänzlich auf, obgleich noch viel Kohlensäure frei wird, und schliesslich ist das entwichene Wasser genau dem Krystallwasser plus dem bei der Aetherification gebildeten gleich, indem etwa 91 pCt. der Ameisensäure vom Glycerin fixirt werden. Dieselben Erscheinungen treten bei weiteren Zusätzen modificirt auf: die Oxalsäure deplacirt einen Theil der gebundenen Ameisensäure, die neu gebildete entweicht zum Theil, theils wird sie vom Glycerin aufgenommen; beim dritten Zusatz ist das Glycerin fast völlig gesättigt. 43 g Ameisensäure sind dabei frei geworden; beim vierten Zusatz entsteht aus 1 Aequivalent Oxalsäure genau 1 Aequivalent Ameisensäure und das Krystallwasser. Nach 6 Zusätzen entsprach die fehlende und ebenso die im Rückstand verbliebene Ameisensäure einem Sesquiformin, oder einem Gemisch von Mono- und Diformin. — Während die anfänglich übergehende Ameisensäure unter 56.1 pCt. enthielt (56.1 pCt. entspricht der Formel $CH_2O_2 + 2H_2O$), war sie beim dritten und vierten Zusatz 62.5 respektive 61 procentig.

II. Lässt man mehrere Aequivalente Oxalsäure auf einmal (gegen 1 Aequivalent Glycerin) wirken, so wird der Process complicirter, weil gleichzeitig Kohlenoxyd (ca. 1 pCt.) entwickelt und besonders anfangs etwas Oxalsäure mit fortgeführt wird. Bei 5 Aequivalenten Oxalsäure entsprach die gebundene Ameisensäure im Rückstand einem Poly- (vorherrschend Di-) Formin.

III. Modifikationen für die industrielle Bereitung der Ameisensäure ergeben sich aus folgendem: 10 Aequivalente Oxalsäure (1250 g mit einem Male) zu 1 Aequivalent Glycerin gaben 595 g Ameisensäure von 44.6 pCt.; 10 Aequivalente Oxalsäure zum Rückstand gefügt, lieferten 667 g von 54.7 pCt., nochmals 10 Aequivalente gaben 656 g von 63.4 pCt. Aus 24 Aequivalenten Oxalsäure (3024 g) mit 200 g Glycerin entstanden über freiem Feuer 1941 g Ameisensäure von 54.8 pCt.; 107 Aequivalente trockner Oxalsäure in mehreren Antheilen mit 2 Aequivalenten Glycerin im Oelbad vermischt, gaben 5090 g Ameisensäure von 92.3 pCt.

IV. 73.6 Aequivalente (= 1008 g) Oxalsäure auf 10 g Glycerin gaben 631 g Ameisensäure von 49.2 pCt. Das entweichende Gas enthielt anfangs 15, gegen Ende 4.5 pCt. Kohlenoxyd, während ohne Zusatz von Glycerin 467 g von 13.85 pCt. entstanden und das Gas 45 pCt. Kohlenoxyd aufwies. 146 Aequivalente (= 2000 g) Oxalsäure mit 10 g Glycerin lieferten 1216 g Ameisensäure von 47 pCt. 368 Aequivalente (= 1000 g) Oxalsäure auf 2 g Glycerin gaben 587 g Ameisensäure von 30 pCt., d. h. 70 pCt. der theoretischen Ausbeute und doppelt soviel, als ohne Glycerin erhalten wurde: das Gas enthielt anfangs 30 bis schliesslich 17 pCt. Kohlenoxyd.

V. Darstellung krystallisirbarer Ameisensäure. Auf 50 g Formin (Rückstand früherer Darstellungen) giebt man im Oelbade mit einem Male 630 g trockner Oxalsäure und erhitzt 2 Stunden im Oelbad: es resultiren 291 g Ameisensäure von 98 pCt., welche durch Ausfrierenlassen weiter concentrirt wird.

VI. Wird trockne Oxalsäure für sich erhitzt, so destillirt mehr als $^2/_3$ der theoretischen Menge Ameisensäure über, welche (von etwas Oxalsäure befreit) der Formel $CH_2O_2 + {}^3/_4H_2O$ entspricht.

VII. Aus den Versuchen ergiebt sich, dass mit dem Mengenverhältnissen zwischen Oxalsäure und Glycerin die Zersetzung der Oxalsäure und die Stärke der Ameisensäure schwankt, und dass das Endprodukt ein Polyformin und zwar ein Mono- oder Diformin oder ein Gemisch beider je nach den Versuchsbedingungen ist. Gabriel.

Ueber β-Chlorpropylidenchlorid, $CH_2Cl . CH_2 . CHCl_2$ von P. van Romburgh (*Bull. Soc. Chim.* **37**, 98—103; vergl. *diese Berichte* XV, 244 ff.). Die bei der Behandlung von Acrolein mit Phosphorsuperchlorid resultirenden, über 120° siedenden Destillate

gingen nach Abblasen mit Wasserdampf und wiederholter Fraktionirung wesentlich zwischen 140—150° über und zeigten in den Fraktionen von 142—146° annähernd die Zusammensetzung $C_3H_5Cl_3$ (berechnet 72.2 pCt. Cl, gefunden 71.33—71.43 pCt.). Der zu niedrige Chlorgehalt lässt sich jedoch nicht durch die Annahme erklären, dass ein Gemisch von gewöhnlichem Trichlorhydrin (Siedep. 158°) mit Dichlorglycid vorliege: wenigstens konnte aus einem Gemenge von Trichlorhydrin mit $^1/_3$ Volum β-Chlorallylchlorid (Siedep. 110°) schon durch viermalige Fraktionirung fast die ganze Menge des ersteren wieder abgeschieden werden. Da ferner durch Chlor das β-Chlorallylchlorid in ein bei 179—180° siedendes Tetrachlorid übergeht, während gewöhnliches Trichlorhydrin nicht merklich angegriffen wird (wie der Verfasser Oppenheim's Angaben [*diese Berichte* IV, 669] bestätigend fand), so müsste nach der Behandlung des vermeintlichen Gemisches mit Chlor der Siedepunkt der Hauptmasse auf 158° (Trichlorhydrin) steigen: der Versuch ergab dagegen, dass die Hauptmenge wieder zwischen 140—150° siedete und die Fraktion 146—148° jetzt scharf die Zusammensetzung $C_3H_5Cl_3$ zeigte. [Dampfdichtebestimmung; specifisches Gewicht = 1.362 bei 15°; optisch inaktiv in 20 cm langer Schicht]. Es liegt also in der bei 146—148° siedenden Fraktion ein isomeres Trichlorhydrin war. Von Verbindungen der Formel $C_3H_5Cl_3$ sind, vorausgesetzt, dass höchstens 2 Chloratome an 1 Kohlenstoffatom sich befinden, und das ist bei der vorliegenden Substanz beinahe mit Sicherheit anzunehmen, 4 Isomere möglich; davon sind 3 bereits bekannt:

1) $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$, Siedep. 158°; 2) $CHCl_2.CHCl.CH_3$, Siedep. 137°; 3) $CH_2Cl.CCl_2.CH_3$, Siedep. 125°.

Es bleibt somit für den bei 146—148° siedenden Körper nur die Formel $CHCl_2.CH_2.CH_2Cl$, β-Chlorpropylidenchlorid, übrig; hiermit stimmt sein Verhalten gegen Kali überein: 45 g der Verbindung mit 20 g Kali erhitzt gaben nämlich neben Gasen oder sehr flüchtigen Produkten Destillate von unterhalb 90 bis über 120°; letztere wurden von neuem mit Kali behandelt; durch Fraktioniren liess sich abscheiden: Allylidenchlorid, $CH_2:CH.CHCl_2$, Siedep. 85° (durch Addition von Chlor in Tetrachlorpropan vom Siedepunkte 180° verwandelbar); daneben entstand etwas β-Chlorallylchlorid, $CH_2Cl.CH:CHCl$ (Siedep. 110°). Die Abwesenheit jeder Spur der entsprechenden α-Verbindung wurde durch Einleiten von Chlor in die Fraktion 90 bis 115° dargethan, wobei kein Tropfen $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$ (Siedepunkt 165°) erhalten werden konnte.

Die Darstellung von β-Chlorpropylidenchlorid gelang, wie vorauszusehen, auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Chlorpropionaldehyd, $CH_2Cl.CH_2.COH$ (= Acroleïnchlorhydrat; vergl. Krestownikoff, *diese Berichte* XII, 1487): die nur

schwache Reaktion musste durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden. Die Fraktion 140—150° des Reaktionsproduktes zeigte gegen Chlor und gegen Kalihydrat dasselbe Verhalten, wie das am Anfang dieser Abhandlung erwähnte, bei 140—150° siedende Nebenprodukt von der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Acrolein. Gabriel.

Einwirkung von Cyankalium auf trichloressigsaures Kalium von E. Bourgoin (*Compt. rend.* 94, 448). Hr. Bourgoin hat (wie es scheint, ohne von den gleichen Versuchen von Claus, welche in den *Berichten* IX, 225 beschrieben sind, Kenntniss zu haben) Cyankalium auf trichloressigsaures Kalium einwirken lassen und hierbei, wie Claus, lediglich Kohlensäure und Chloroform erhalten. Dagegen hat er durch Einwirkung von Cyankalium auf freie Trichloressigsäure unterhalb 60° eine nach dem Ansäuern durch Aether ausziehbare, krystallisirende Substanz erhalten, die vorläufig noch nicht weiter untersucht ist. Pinner.

Ueber das Produkt der Einwirkung von Alkalimetallen auf den Bernsteinsäureäthylester, den Succinylobernsteinsäureester von F. Herrmann (*Ann.* 211, 306—343). Wie in diesen *Berichten* VIII, 1039, X, 107 vom Verfasser bereits mitgetheilt worden ist, liefert die Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäthyläther den Succinylobernsteinsäureäther, $\begin{matrix} CH_2 . CO . CH . CO_2C_2H_5 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ CH_2 . CO . CH . CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, dessen eingehende Untersuchung der Verfasser jetzt in einer ersten Abhandlung publicirt. Lässt man den Aether in alkalischer Lösung einige Zeit stehen, so wird er verseift, zugleich aber bilden sich einige Zersetzungsprodukte. So sind isolirt worden 1) der Monäthyläther der Succinylobernsteinsäure, $C_6H_6O_2 . CO_2H . CO_2C_2H_5$, ein grünlich weisses, sauer reagirendes Krystallpulver, in der Kälte schwer in Wasser, Weingeist und Aether löslich, das bei 98° unter Entwicklung von Kohlensäure schmilzt und dabei in Succinylopropionsäureäther, $\begin{matrix} CH_2 . CO . C_2H . CO_2C_2H_5 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ CH_2 . CO . CH_2 \end{matrix}$, eine gelbliche, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit, übergeht; 2) die Succinylobernsteinsäure selbst, $C_6H_6O_2 . (CO_2H)_2$, ein gelblich weisses, mikrokrystallinisches Pulver, das in weingeistiger Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird und beim Erwärmen ebenfalls Kohlensäure abspaltet und übergeht in Chinontetrahydrür, $C_6H_8O_2$. Letzteres krystallisirt in flachen, bei 75° schmelzenden Prismen, wird in wässriger Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt, färbt sich in alkalischer Lösung an der Luft allmählich braun und geht beim Behandeln mit Brom in Bromanil über; 3) eine mit dem Chinontetrahydrür gleich zusammen-

gesetzte Verbindung $C_6H_8O_2$, die aus Wasser, worin sie langsam, aber sehr reichlich löslich ist, mit $^1/_2H_2O$ krystallisirt, alsdann bei 110° wasserfrei wird und bei 170° unter Zersetzung schmilzt. Endlich 4) eine Säure $C_8H_{10}O_6$, die in farblosen, glänzenden Blättchen krystallisirt, bei 139° schmilzt, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt, durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird und deren Baryumsalz, $C_8H_8O_6Ba + 2H_2O$, in farblosen Warzen krystallisirt. Auf Zusatz von Brom zu Succinylobernsteinsäureäther entsteht der Aethyläther der Chinonhydrodicarbonsäure, $C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$, der aus Aether in grünlich gelben, blau fluorescirenden, kurzen, dicken Prismen krystallisirt, bei 133° schmilzt, bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt, leicht in Alkalien sich löst, dadurch aber äusserst leicht verseift wird. Hierbei entsteht wiederum zunächst der Monäthyläther der Säure $C_8H_5O_6 . C_2H_5$, der aus Alkohol in hellgelben, glasglänzenden Prismen krystallisirt, in Wasser mit smaragdgrüner, in Alkohol mit intensiv hellblauer Fluorescenz sich löst, bei 148° schmilzt, aber bei langsamem Erhitzen sich schon vorher bräunt, zwischen Uhrgläsern erhitzt sublimirt und durch Eisenchlorid violett bis blauviolett gefärbt wird. Seine Alkalisalze lösen sich in Wasser zu gelben, grün fluorescirenden Flüssigkeiten, das Baryumsalz, $(C_{10}H_9O_6)_2Ba + 5H_2O$, bildet grünlich gelbe, verfilzte, über Schwefelsäure verwitternde Nadeln, ebenso das etwas heller gefärbte Calciumsalz, $(C_{10}H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$. Ferner entsteht bei der Verseifung des Diäthyläthers die Chinonhydrodicarbonsäure, $C_8H_6O_6$, die sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser sich löst, aus ihren Salzen in der Kälte abgeschieden mit $2H_2O$ krystallisirt, aber das Krystallwasser schon beim Trocknen über Schwefelsäure verliert. Ihre wässrige Lösung ist grünlich gelb mit smaragdgrüner Fluorescenz. In Alkohol und Aether löst sie sich schwer zu hellblau fluorescirenden Flüssigkeiten. Mit Eisenchlorid giebt sie intensive Blaufärbung. Sie schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung. Durch Kaliumhydrat wird sie bei 280° noch nicht merklich angegriffen, bei höherer Temperatur unter Bildung von etwas Hydrochinon zersetzt. Die wässrigen Lösungen ihrer Salze sind grünlich gelb, besitzen schwach grüne Fluorescenz und werden durch wenig Eisenchlorid blauviolett, durch mehr Eisenchlorid blau gefärbt. Das Kaliumsalz, $C_8H_4O_2K_2$, bildet strohgelbe Nadeln, das leichter lösliche Natriumsalz, $C_9H_4O_2Na_2$, entweder wasserfreie, blassgelbe Krusten (über 50°) oder hellbräunliche Prismen mit $2H_2O$, das Ammoniumsalz hellbraune, verwitternde Prismen, das Baryumsalz, $C_8H_4O_6Ba$, sehr schwer lösliche, atlasglänzende, fast farblose, platte Nädelchen, das Calciumsalz, $C_8H_4O_6Ca + 5H_2O$, gelbe Nadeln. Das Silbersalz, $C_8H_4O_6Ag_2$, ist ein fein pulveriger, grünlich gelber, kaum löslicher Niederschlag. In den Lösungen der Neutralsalze erzeugt Essigsäure Niederschläge der sauren Salze, die nicht

ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können. Das Kaliumsalz, $C_8H_5O_6K$, bildet gelbe, glänzende Prismen, ebenso das Natriumsalz, $C_8H_5O_6Na + 2H_2O$; das Calciumsalz, $(C_8H_5O_6)_2Ca + 5H_2O$, hellbräunliche Nadeln, das Baryumsalz gelblich grüne Nadeln. Die Alkalisalze der Säure lösen sich in Alkalien mit intensiv gelber, grün fluorescirender Farbe und bei Anwendung höchst concentrirter Alkalilaugen scheiden sich basische Salze der Säure ab, die an der Luft sehr veränderlich sind. Das Natriumsalz ist $C_8H_4O_6Na_2 + 2NaHO + 10H_2O$ *zusammengesetzt.* — *Lässt man eine mit etwas überschüssigem* Alkali versetzte Lösung von Succinylobernsteinsäureäther 14 Tage verschlossen stehen, säuert mit Schwefelsäure an und versetzt die Flüssigkeit mit Brom, bis dasselbe auch nach längerer Zeit nicht mehr verschwindet, so scheiden sich allmählich gebromte Chinone ab, von denen das Bromanil in reinem Zustande dargestellt worden ist Ferner entsteht, wenn Chinonhydrodicarbonsäure mit rauchender Salpetersäure übergossen wird und die Flüssigkeit, sobald eben die Lösung sich vollzogen hat, in Kalilauge gegossen wird, das Kaliumsalz der von Nietzky (*diese Berichte* X, 646) zuerst dargestellten Nitranilsäure $C_6(NO_2)_2O_2(OK)_2$. Pinner.

Ueber Normalbutylaldehydammoniak und Normalamidovaleriansäure von A. Lipp (*Ann.* 211, 354—365). Um zu entscheiden, ob die von Gorup-Besanez (*Ann.* 98, 1) aus der Bauchspeicheldrüse isolirte Amidovaleriansäure identisch sei mit der von Clark und Fittig (*Ann.* 139, 199) aus Bromvaleriansäure dargestellten Amidoisovaleriansäure, wie diese Forscher angenommen haben, oder ob sie Amidonormalvaleriansäure sei, hat Hr. Lipp durch trockne Destillation von buttersaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk Normalbutylaldehyd (Siedep. 73—74°) dargestellt, denselben durch Vermischen mit wässrigem Ammoniak (d = 0.96) und Abkühlen der Mischung auf 0° in das in harten, glänzenden Krystallen sich ausscheidende Butylaldehydammoniak, $C_4H_8O . NH_3 + 3^1/_2H_2O$, und dieses in Amidovaleriansäure übergeführt. Das Butylaldehydammoniak ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, etwas weniger in Aether löslich, schmilzt, anscheinend unter Abspaltung des Krystallwassers und Scheidung in zwei Schichten, bei 30—31°, beginnt schon bei über 4° im Kalkexsiccator unter Wasserverlust zu zerfliessen und verwandelt sich in ein dickes, unangenehm riechendes Oel, zerfliesst bei gewöhnlicher Temperatur schnell an der Luft und wird durch Salzsäure sofort in seine Componenten zerlegt. Lipp hält dieses Butylaldehydammoniak für identisch mit dem von Guckelberger (*Ann.* 64, 39) aus bei der Oxydation des Caseïns mit Braunstein und Schwefelsäure gewonnenem Butylaldehyd dargestellten Butylaldehydammoniak, obwohl für dasselbe a. a. O. die Zusammensetzung $C_4H_8O . NH_3 + 5H_2O$ und Haltbarkeit an trockner Luft gefunden worden

ist. — Das Butylaldehydammoniak wurde unter guter Kühlung mit 30procentiger Blausäure vermischt, die Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt, die Masse nach halbstündigem Kochen zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung der salzsauren Amidosäure nach Verjagung des Alkohols mit Silberoxyd zersetzt. Die so gewonnene Amidovaleriansäure, $C_5H_{11}NO_2$, krystallisirt aus Alkohol in atlasglänzenden Blättchen, welche beim Trocknen matt werden, ist leicht in Wasser, schwer in Weingeist, nicht in Aether löslich und verflüchtigt sich ohne zu schmelzen. Bei schnellem Erhitzen zersetzt sie sich. Das Chlorhydrat, $C_5H_{11}NO_2.HCl$, bildet glänzende, durchsichtige Prismen, die leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether löslich sind und an feuchter Luft zerfliessen. Das Platindoppelsalz,

$$(C_5H_{11}N)_2H_2PtCl_6,$$

ist sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich, bildet gelbrothe Prismen, zerfliesst rasch, verliert bei 100° 2 Moleküle HCl und wird dadurch in Wasser unlöslich. Das Nitrat, $C_5H_{11}NO_2.HNO_3$, bildet flache Prismen oder Tafeln, ist leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol löslich, ist an der Luft nicht zerfliesslich, schmilzt zunächst beim Erhitzen und verpufft dann ziemlich heftig. Das Kupfersalz, $(C_5H_{10}NO_2)_2Cu$, ist ein mikrokrystallinisches, blaues Pulver, sehr schwer in Wasser, nicht in Alkohol löslich. Das Silbersalz, $C_5H_{10}NO_2Ag$, krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung in schwer löslichen, kurzen Prismen. Alle diese Eigenschaften der Normalamidovaleriansäure beweisen deutlich, dass sie nicht identisch ist mit der von Gorup-Besanez beschriebenen Säure. Durch Zusammenstellen der angegebenen Eigenschaften der verschiedenen Amidovaleriansäuren in eine Tabelle wird die Nichtidentität der Säure von Gorup-Besanez auch mit der von Clark und Fittig dargestellten Amidoisovaleriansäure anschaulich gemacht. Pinner.

Ueber die Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf zusammengesetzte Aether von Eug. Supper (*Ann.* 211, 178—213). Der scheinbare Widerspruch, dass durch die Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren die Aetherifikation der Sauerstoffsäuren stark gefördert wird, und dass andererseits die zusammengesetzten Aether durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren zersetzt werden, hat Verfasser durch eine systematische Untersuchung dieser Reaktionen zu heben gesucht. Es wurden zuerst verschiedene zusammengesetzte Aether mit den gasförmigen und wässerigen Säuren des J, Br, Cl und Fl bei 100° und bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit zusammen stehen gelassen und die fortschreitende Zersetzung der Aether, die im Sinne folgender Gleichung: $SR + XH = SH + RX$ erfolgt (S = Säure minus H, R = Alkoholradikal, X = Halogen), durch Analyse festgestellt. Dabei stellte sich heraus, dass die Einwirkung, welche

natürlich bei Anwendung von gasförmigen Säuren schneller erfolgt, abhängig ist von der Menge der Säure, dass die Einwirkung anfangs am heftigsten ist und mit der Zeit immer langsamer vorschreitet, so dass die vollständige Zersetzung der Aether erst sehr spät erfolgt, dass die Schnelligkeit der Zersetzung zunimmt mit dem Molekulargewicht der Halogenwasserstoffsäure, so dass die Jodwasserstoffsäure am schnellsten, die Fluorwasserstoffsäure am langsamsten wirkt, dass dagegen die Natur der verschiedenen Säureradikale in den Aethern keine erhebliche Differenz zeigt. In so glatter Weise, wie die obige Gleichung angiebt, werden nur die Aether der eigentlichen Alkohole zersetzt, die Aether der Phenole dagegen erleiden tiefgreifende Veränderungen. — Alsdann wurde durch Einleiten der gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren in ein Gemisch äquivalenter Mengen von Alkohol und Säure die Aetherbildung hervorgerufen und durch Bestimmung der freien, organischen Säure und der Halogenwasserstoffsäure das Vorschreiten der Aetherificirung untersucht. Es zeigte sich hierbei, dass die Aetherificirung schon nach sehr kurzer Dauer erfolgt, während nur ein verhältnissmässig sehr kleiner Theil des Alkohols in Alkylhalogen übergeführt wird, dass die Temperatur beim Einleiten der Halogenwasserstoffsäure ohne Einfluss ist und dass beim nachherigen Erhitzen der Masse der vorher entstandene Aether wieder zersetzt wird. Es wird daher zur Erklärung der Aetherification mittels der Halogenwasserstoffsäuren die von Friedel aufgestellte Theorie angenommen, dass zunächst das Haloïdanhydrid der Säure sich bildet und dieses mit dem Alkohol zum Aether sich umsetzt, z. B.: 1) $K_2H_4O_2 + HCl + C_2H_6O = C_2H_3OCl + H_2O + C_2H_6O$; 2a) $C_2H_3OCl + H_2O + C_2H_6O = C_2H_3O_2C_2H_5 + H_2O + HCl$; 2b) $C_2H_3OCl + H_2O + C_2H_6O = C_2H_4O_2 + C_2H_6O + HCl$. Dass in der That auch bei Gegenwart von Wasser das Haloïdanhydrid der Säure wenigstens zum Theil sich mit dem Alkohol zum Aether umsetzt, wurde durch besondere Versuche erwiesen. Pinner.

Einwirkung des Jods auf Naphtalin bei hoher Temperatur von A. Bleunard und G. Vrau (*Compt. rend.* 94, 534). Durch Erhitzen von Toluol mit Jod auf 250° hat Schützenberger eine Reihe wasserstoffärmerer Verbindungen aus dem Toluol gewonnen. Um die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaktion zu versuchen, haben die Verfasser Jod mit $2^1/_2$ Theilen Naphtalin 12 Stunden lang in geschlossener Röhre auf 250° erhitzt und dabei eine schwarze Masse erhalten, die durch Auskochen mit Kalilauge und Wasser von Jod befreit ein schwarzes Pulver hinterlässt. Dieses Pulver löst sich zum kleinen Theil in Benzol und giebt an dieses zwei sauerstoffhaltige Verbindungen ab, von denen die eine leicht, die andere schwer in Aether löslich ist, die aber nicht von einander getrennt werden konnten, während der grösste Theil unlöslich in den gebräuchlichen

Lösungsmitteln bleibt und jodhaltig ist. Aus der Analyse berechnen die Verfasser für das schwarze Pulver die Zusammensetzung $C_{40}H_{23}J$, so dass es das Jodid von $C_{40}H_{24} = 4C_{10}H_6$ wäre. Pinner.

Ueber die zwischen dem Naphtalin und Acenaphten siedenden Steinkohlentheeröle. 2. Dimethylnaphtalin von Aug Emmert und Friedr. Reingruber (*Ann.* 211, 365—371). Nach mühevollem Fraktioniren u. s. w. haben die Verfasser jetzt die bei 252—270° siedenden Antheile des Steinkohlentheeröls, nach Beseitigung aller sauren, basischen, sauerstoffhaltigen und krystallisirenden Bestandtheile, als Gemenge verschiedener Dimethylnaphtaline erkannt, deren Trennung weder durch Darstellung der Pikrate, noch der Bromsubstitute, noch der Sulfosäuren gelang. In diesem Gemenge ist jedenfalls das einzige bis jetzt gewonnene aus santoniger Säure von Cannizzaro und Carnelutti (*diese Berichte* XIII, 1516) dargestellte Dimethylnaphtalin in grösserer Menge nicht enthalten. Pinner.

Ueber das Furfurol von Emil Fischer (*Ann.* 211, 214—232). Der vom Verfasser in *diesen Berichten* XIII, 1334 mitgetheilten Notiz über die Darstellung des dem Benzoïn analogen Furoïns und des Benzfuroïns ist Folgendes hinzuzufügen. Die Oxydation des Benzfuroïns, $C_{12}H_{10}O_3$, zu Benzfuril, $C_{12}H_8O_3$, gelingt am besten durch schwach alkalische Fehling'sche Lösung bei ca. 50°. Das Benzfuril scheidet sich aus seiner Lösung als langsam erstarrendes Oel ab, schmilzt bei 41°, vereinigt sich mit Brom zu Benzfuriltetrabromid, $C_{12}H_8O_3Br_4$, welches schwer löslich in Alkohol ist und daraus in gelben Nadeln krystallisirt, bei 126° erweicht, bei 127—128° schmilzt und sich unter Brom- und Bromwasserstoffentwickelung zu zersetzen beginnt. Durch verdünnte Alkalien wird das Benzfuril in Benzfurilsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, übergeführt, welche beständiger ist als die Furilsäure und deshalb isolirt werden konnte. Sie bildet farblose, kurze Prismen, schmilzt bei 108° und zersetzt sich in wenig höherer Temperatur. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die feste Benzfurilsäure mit blutrother, bald braunroth werdender Farbe, die aus Aether ölförmig zurückbleibende Säure mit rothvioletter, bald blauviolett werdender Farbe. Aus letzterer Lösung wird durch Wasser ein schwarzblauer Farbstoff gefällt, der in concentrirter Schwefelsäure mit blauer, in Alkohol und Alkalien mit braunrother Farbe sich löst. Pinner.

Darstellung von Cymol. — Einwirkung von Zinkstaub auf Terpendichlorid von Laurent Naudin (*Bull. soc. chim.* 37, 110 bis 111). Wenn man durch Terpentinöl, welches auf — 15° abgekühlt ist, trockenes Chlor leitet, so werden 2 Atome des Halogens aufgenommen und der Kohlenwasserstoff geht unter schwacher Rosafärbung und Verdickung in $C_{10}H_{16}Cl_2$ über, welches durch schwaches Erwärmen in Salzsäure und Cymol, $C_{10}H_{14}$, zerfällt; letzteres siedet

zweimal, über Natrium destillirt, bei 175°. Oder man lässt die Absorption des Chlors in einem Terpentinöl (rein), welches mit 4 pCt. Phosphortrichlorid versetzt ist, vor sich gehen bei einer Temperatur von 25°; dabei findet eine sehr gleichmässige Salzsäureentwicklung statt. Das Trichlorid dient als Chlorüberträger. Nach beendeter Reaktion wird die Masse mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium — um es chlorfrei zu erhalten — destillirt. Ausbeute: 75 pCt. (Vgl. Oppenheim, *diese Berichte* V, 628). — Durch Spuren von Zinkstaub wird das Chlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, bei 100° stürmisch zerlegt. Salzsäure entweicht in Strömen und der Rückstand enthält Cymol und Ditereben, im Verhältniss 38 : 56 bei Anwendung von 150 Theilen Chlorid. Gabriel.

Notiz über Tolandijodid von E. Fischer (*Ann.* 211, 233). Beim Erwärmen von Tolan mit Jod bis zum Schmelzen des letzteren vereinigen sich beide zu einer durch Umkrystallisiren aus kochendem Chloroform zu reinigenden Verbindung $C_{14}H_{10}J_2$, welche farblose Blättchen bildet, sehr schwer in Alkohol, etwas leichter in Chloroform sich löst und beim Erhitzen in Tolan und Jod zerfällt.

Pinner.

Ueber das Galactin von A. Muntz (*Compt. rend.* 94, 453). Es ist Verfasser gelungen, ein neues Kohlehydrat, welches Galactin genannt wird und im Pflanzenreich sehr verbreitet ist, zu isoliren. Man zieht gepulverte Luzernekörner mit Wasser, welches etwas Bleizucker enthält, aus, setzt zum Auszug einen kleinen Ueberschuss von Oxalsäure, entfernt aus dem Filtrat die Oxalsäure mit etwas Kalkwasser und fügt zur klaren Flüssigkeit das anderthalbfache Volumen 92procentigen Alkohols hinzu. Den weissen Niederschlag, der an dem Stab, mit welchem die Flüssigkeit gerührt wird, haften bleibt, wäscht man mit stark alkoholhaltigem Wasser aus, löst ihn wieder in Wasser und fällt ihn zum zweiten Male mit Alkohol. So dargestellt erscheint die Substanz in weissen, durchscheinenden, nierenförmigen Massen, quillt in Wasser auf und löst sich dann langsam zu einer dicken, klaren Flüssigkeit, aus welcher sie nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig gefällt wird. Ihre Zusammensetzung ist $C_6H_{10}O_5$, ihr Drehungsvermögen $(\alpha)_D = +84.6°$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie grosse Mengen Schleimsäure, beim Kochen mit verdünnten Säuren geht sie in zuckerartige Substanzen über, von denen eine leicht krystallisirt und, wie ein vergleichendes Studium ergeben hat, Galactose ist. Die Ueberführung des Galactins in Galactose findet nicht durch Speichel oder durch Pankreassaft statt. Verfasser macht darauf aufmerksam, dass der Milchzucker, der mit Sicherheit kaum im Pflanzenreich nachgewiesen worden ist (nur einmal von Bouchardat) und dessen Vorkommen in der Milch der Säugethiere

bis jetzt ein Räthsel war, jedenfalls seine Entstehung dem so verbreiteten Galactin verdankt. Pinner.

Ueber Phytosterin und Paracholesterin von O. Hesse (*Ann.* 211, 283). Vor längerer Zeit hatte Hesse (*Ann.* 192, 175) nachgewiesen, dass der von Beneke aus Erbsen isolirte, cholesterinartige Körper nicht Cholesterin sei und demselben den Namen Phytosterin gegeben. Neuerdings haben Reinke und Rodewald die Vermuthung ausgesprochen, dass das Phytosterin möglicherweise ein Gemenge von Cholesterin und dem von ihnen kennen gelehrten Paracholesterin sei. Hesse hat jetzt nachgewiesen, dass das Phytosterin gegen Schwefelsäure dieselbe Reaktion zeigt wie Cholesterin (in Chloroform gelöst mit Schwefelsäure von 1.76 specifischem Gewicht geschüttelt, wird das Chloroform purpurroth gefärbt), dass es deshalb kein Paracholesterin enthalten könne. Zugleich aber macht Hesse darauf aufmerksam, dass die Analysen des Paracholesterins von Reinke und Rodewald mehr auf die Formel $C_{26}H_{46}O$ als auf $C_{26}H_{44}O$, wie jene annehmen, hinwiesen. Pinner.

Studien über argentinische Quebrachodroguen von O. Hesse (*Ann.* 211, 249—282). In *diesen Berichten* XIII, 2308 hat Hr. Hesse bereits kurz mitgetheilt, dass er aus der Quebrachorinde neben dem von Fraude isolirten Aspidospermin ein zweites Alkaloïd, das Quebrachin aufgefunden habe. In der vorliegenden Abhandlung, in welcher zunächst die ächte Quebrachorinde (von *Aspidosperma Quebracho* aus der argentinischen Republik) beschrieben wird, giebt Hr. Hesse an, dass in der Rinde nicht weniger als sechs Alkaloïde, wenn auch nicht stets und nicht immer in denselben Mengenverhältnissen, vorkommen. Den Schwankungen im Vorhandensein der Alkaloïde der Qualität und der Quantität nach glaubt Hesse die von verschiedenen Forschern verschieden beobachteten Wirkungen der Rinde zuschreiben zu müssen. Die Isolirung der Alkaloïde gelingt auf folgende Weise. Die zerkleinerte Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol verjagt und der Rückstand nach dem Uebersättigen mit Natronlauge durch Aether oder Chloroform ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibende Rückstand des Auszuges wird in erwärmter, verdünnter Schwefelsäure gelöst, aus dem Filtrat mit Natronlauge das Alkaloïdgemenge gefällt und der Niederschlag in wenig kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten krystallisirt ein Gemenge von Aspidospermin und Quebrachin. Die Mutterlauge wird verdampft, der Rückstand an Essigsäure gebunden, die Lösung mit Natriumbicarbonat versetzt, zum Filtrat nach und nach kleine Mengen Ammoniak gefügt, so lange ein flockiger Niederschlag, Aspidosamin, entsteht, das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand wird mit wenig Ligroïn ausgekocht,

woraus beim Erkalten neben amorphen Massen Aspidospermatin in Warzen sich abscheidet. Das in Ligroïn unlösliche wird in Essigsäure gelöst, mit Natronlauge die Lösung alkalisch gemacht und mit Aether das Hypoquebrachin ausgeschüttelt. Das Gemenge von Aspidospermin und Quebrachin wird in alkoholischer Lösung mit 1 — 2 Molekülen Salzsäure zusammengebracht und verdunsten gelassen. Es krystallisirt das Chlorhydrat des Quebrachins heraus. Die Mutterlauge wurde mit Ammoniak ausgefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, wobei das Aspidospermin herauskrystallisirt, während Quebrachamin in Lösung bleibt.

Das Aspidospermin, $C_{22}H_{30}N_2O_2$, krystallisirt in farblosen, spiessigen Prismen oder in zarten Nadeln, die bei 205 — 206° unter geringer Sublimation schmelzen, bei höherer Temperatur sich völlig zersetzen und ziemlich leicht in absolutem Alkohol, weniger in Aether, Ligroïn und Petroleumäther, leicht in Benzin und Chloroform sich lösen. Es reagirt nicht auf Lakmus. Es dreht nach links [$(\alpha)_D$ = — 100.2°, p = 2 in 97procentigem Alkohol, t = 15°; in Chloroformlösung ist $(\alpha)_D$ = — 83.6°, in Wasser + 3 Mol. HCl = — 61.6°, in Wasser + 10 Mol. HCl = — 62.2°]. Durch Eisenchlorid wird es nicht verändert, dagegen wird es durch Platinchlorid zersetzt und es entsteht ein blauer Niederschlag. Es ist eine sehr schwache Base und wird seinen Salzen durch Aether zum Theil entzogen. Das neutrale und saure Sulfat, das neutrale und saure Oxalat, ebenso das primäre und secundäre Citrat und das Chlorhydrat sind amorph, das Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{30}N_2O_2)_2H_2PtCl_6 + 4H_2O$, aus dem Chlorhydrat mittelst Natriumplatinchlorid dargestellt, ist ein gelber, amorpher, beim Verweilen in der Mutterlauge sich rasch zersetzender Niederschlag, das Golddoppelsalz ein gelber, flockiger, das Rhodanat ein weisser, flockiger, bei mässigem Erwärmen sich harzig zusammenziehender Niederschlag.

Das Aspidospermatin, $C_{22}H_{28}N_2O_2$, welches, wie oben erwähnt, neben amorphen Massen in Warzen sich ausscheidet, wird dadurch gereinigt, dass man die Warzen aus der amorphen Masse ausbricht, mit wenig kaltem Alkohol abspült und aus kochendem Ligroïn umkrystallisirt. Es ist sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform löslich, schmilzt bei 162°, reagirt alkalisch, schmeckt bitter und ist linksdrehend (bei p = 2, t = 15° ist $(\alpha)_D$ = — 72.3°). Gegen Ueberchlorsäure (Rothfärbung), gegen reine und molybdänsäurehaltige Schwefelsäure verhält es sich wie Aspidospermin; dagegen bleibt es auch auf Zusatz von Kaliumbichromat zu seiner Lösung in Schwefelsäure farblos, während Aspidospermin sich dabei braunroth, nach kurzer Zeit dunkelgrün färbt. Es reagirt stark basisch und neutralisirt die Säuren. Aus seinen Salzen frisch gefällt ist es ziemlich leicht in reinem Wasser, weniger bei Gegenwart von Alkalien löslich. Seine

Salze sind anscheinend sämmtlich amorph. Das Platinsalz, ein mittelst Natriumplatinchlorid erhaltener, gelber, amorpher Niederschlag, enthält $4\,H_2O$.

Das Aspidosamin, $C_{22}H_{28}N_2O_2$, fällt aus essigsaurer Lösung durch Ammoniak als voluminöser, flockiger Niederschlag aus, der an Luft und Licht sich gelblich bis röthlich färbt, sehr leicht in Aether, Chloroform, Alkohol und Benzin, sehr schwer in Ligroïn und Petroleumäther sich löst, bei ca. 100° schmilzt, in alkoholischer Lösung stark basisch reagirt und bitter schmeckt. Es neutralisirt die Säuren und giebt mit wenig Eisenchlorid braunrothe Färbung. In reiner Schwefelsäure löst es sich mit bläulicher, in molybdänsäurehaltiger mit blauer Farbe, durch Kaliumbichromat wird seine schwefelsaure Lösung dunkelblau gefärbt. Mit Ueberchlorsäure giebt es beim Kochen fuchsinrothe Färbung. Seine Lösung in Säuren wird durch Natriumbicarbonat kaum getrübt, seine salzsaure Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen braunen, spröden, in Wasser leicht löslichen Rückstand und giebt mit Rhodankalium einen weissen, flockigen, leicht in Alkohol löslichen, mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit Goldchlorid einen gelben, mit Natriumplatinchlorid einen blassgelben, amorphen Niederschlag $(C_{22}H_{28}N_2O_2)_2 . H_2PtCl_6 + 3\,H_2O$.

Das Hypoquebrachin, $C_{21}H_{26}N_2O_2$, hinterbleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als gelblicher Firniss, der einen eigenthümlichen, an Chinolin erinnernden Geruch besitzt, denselben aber beim gelinden Erwärmen unter Braunfärbung verliert. Es schmilzt bei ca. 80°, ist leicht in Alkohol, Aether, Chloroform löslich, schmeckt bitter, bildet mit Säuren, die es völlig neutralisirt, gelbgefärbte, amorphe, leicht in Wasser lösliche Salze und löst sich in reiner Schwefelsäure fast farblos, wird jedoch darin allmählich durch molybdänsäurehaltige Säure sofort violett gefärbt und färbt sich beim Kochen mit Ueberchlorsäure fuchsinroth. Sein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Chlorhydrat giebt mit Eisenchlorid kirschrothe Färbung, mit Goldchlorid einen gelben, flockigen, fast sofort violett werdenden, mit Natriumplatinchlorid einen gelben, beim Verweilen in der Mutterlauge blau werdenden Niederschlag $(C_{21}H_{26}N_2O_2)_2 . H_2PtCl_6 + 4\,H_2O$.

Das Quebrachin, $C_{21}H_{26}N_2O_3$ (vergl. *diese Berichte* a. a. O.), bildet zarte, farblose, am Licht sich gelb färbende Nadeln, die leicht in Chloroform und kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, in Aether und Ligroïn sich lösen, bei 214 — 216° unter theilweiser Zersetzung schmelzen und rechtsdrehend sind [in alkoholischer Lösung ist $(\alpha)_D = +62.5^0$, in Chloroformlösung $= +18.6^0$, $p = 2$, $t = 15^0$]. In reiner Schwefelsäure löst es sich zunächst fast farblos, wird aber darin bald blau. Setzt man zur Lösung Bleisuperoxyd, Molybdänsäure oder Kaliumbichromat, so wird dieselbe sofort intensiv blau. Seine Lösung in Ueberchlorsäure wird beim Erwärmen gelb. Aus essig-

saurer Lösung wird es durch Alkalien und deren Mono- und Dicarbonate zunächst amorph gefällt. Seine Salze krystallisiren leicht. Das neutrale Sulfat, $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2 . H_2SO_4 + 8H_2O$, bildet grosse Würfel oder kurze Prismen, die in kaltem Wasser und in Alkohol schwer löslich sind; das neutrale Oxalat, $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2C_2H_2O_4$, sehr wenig in Wasser und Alkohol lösliche Nadelgruppen; das Tartrat, $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2C_4H_6O_6 + 6H_2O$, atlasglänzende, leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Tafeln; das Citrat, $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2 . C_6H_8O_7$, warzenförmig gruppirte, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol lösliche Nadeln; das Chlorhydrat, $C_{21}H_{26}N_2O_3 . HCl$, sechsseitige, sehr schwer in kaltem Wasser und in Alkohol lösliche, kleine Tafeln, deren wässrige Lösung mit Quecksilberchlorid einen weissen, flockigen, mit Goldchlorid einen gelben, flockigen, mit Natriumplatinchlorid einen gelben, amorphen Niederschlag $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2H_2PtCl_6 + 5H_2O$ giebt. Das Jodhydrat ist ein harziger, das Rhodanat zunächst ein flockiger, bald aber krystallinisch werdender Niederschlag, beide aus dem Acetat und Jod-, beziehungsweise Rhodankalium zu erhalten.

Das Quebrachamin wird durch Auflösen in heissem Alkohol und Versetzen der Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung, wobei es nach dem Erkalten auskrystallisirt, gereinigt Es bildet langgestreckte, farblose, atlasglänzende Blätter, schmilzt bei 142°, ist leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin löslich und schmeckt intensiv bitter. In reiner Schwefelsäure löst es sich mit bläulicher, in molybdänsäurehaltiger mit dunkelvioletter Farbe, beim Kochen mit Ueberchlorsäure giebt es eine gelbrothe Lösung, die beim Erkalten sich trübt. Sein Chlorhydrat hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung amorph und lässt auf Zusatz von Alkalien die freie Base als flockigen Niederschlag sich ausscheiden. Dieses Alkaloïd ist von Hesse nur einmal und in so geringer Menge erhalten worden, dass seine Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. Ausser diesen Alkaloïden konnte aus der weissen Quebrachorinde durch Ausziehen mit Aether und wiederholtes Lösen des beim Verdunsten des Aethers bleibenden schmierigen Rückstandes in möglichst wenig kochendem Alkohol ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper, das Quebrachol, $C_{20}H_{34}O$, isolirt werden, der bei 125° schmilzt, bei hoher Temperatur unverändert zu destilliren scheint, nach links dreht [in Chloroformlösung $p = 4$, $t = 15°$ ist $(\alpha)_D = -29.3$] und Krystallwasser enthält, welches er zum Theil sehr rasch an der Luft verliert. Das Quebrachol zeigt gegen Schwefelsäure dieselben Reaktionen wie das Phytosterin. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert es das Acetylquebrachol. $C_{20}H_{33}OC_2H_3O$, welches etwas schwerer löslich ist, wasserfrei krystallisirt und bei 115° schmilzt. Der Gehalt an Alkaloïden überhaupt ist bei der weissen Quebracho-

rinde durchschnittlich 0.8 pCt., steigt bei jüngeren Rinden auf 1.4 und fällt bei älteren auf 0.3 pCt. In der rothen Quebrachorinde (*Loxopterygium Lorentzii, Quebracho colorado*), welche hauptsächlich einen rothen Gerbstoff, den Hesse als catechinartigen Körper anzusprechen geneigt ist, während Arata denselben als Quebrachogerbsäure bezeichnet hat, kommen spurenweis zwei Alkaloïde vor, von denen das eine durch Rhodankalium fällbar ist und mit verdünnter Schwefelsäure Blaufärbung giebt, das zweite, etwas beständigere, kein fällbares Rhodanat liefert und mit Ammoniak niedergeschlagen weisse, amorphe Flocken bildet, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, leicht löslich sind, stark basisch reagiren, intensiv bitter schmecken, in concentrirter Salpetersäure mit blutrother, bald heller werdender Farbe, in Schwefelsäure mit gelblicher, auf Zusatz von etwas Molybdänsäure erst violett, dann blau, auf Zusatz von Kaliumbichromat violett werdender Farbe sich löst und mit Ueberchlorsäure beim Erwärmen braunrothe Färbung giebt. Dieses zweite Alkaloïd, Loxopterygin genannt, schmilzt bei 81°, zersetzt sich in höherer Temperatur und scheint die Zusammensetzung $C_{26}H_{34}N_2O_2$ zu besitzen. Schliesslich wird auf die nahe Verwandtschaft der verschiedenen Quebrachoalkaloïde hinsichtlich ihrer Zusammensetzung unter einander und auf die nur um H_2O differirende Zusammensetzung des Hypoquebrachins, $C_{21}H_{26}N_2O$, und des Paytamins, $C_{21}H_{24}N_2O$, hingewiesen. Pinner.

Ueber aconitsaure Salze von E. Guinochet (*Compt. rend.* **94**, 455). Es wird eine Anzahl aconitsaurer Salze beschrieben, die durch Auflösen der berechneten Menge Base in der Säure dargestellt worden sind. Das primäre Kaliumsalz, $C_6H_3KO_6$, bildet mikroskopische wasserfreie Prismen, die bei 17° in 9 Theilen Wasser sich lösen und bei 110° sich zu zersetzen beginnen. Das secundäre Salz, $C_6H_4K_2O_6 + H_2O$, bildet kleine Prismen, löst sich bei 16° in 2.65 Theilen Wasser, wird bei 130° wasserfrei und zersetzt sich bei 150°. Das tertiäre Salz, $C_6H_3K_3O_6 + 2H_2O$, bildet seidenglänzende Nadeln, ist zerfliesslich, verliert bei 100° $1H_2O$, das zweite bei 190° und zersetzt sich bei 200°. Das tertiäre Natriumsalz, $C_6H_3Na_3O_6 + H_2O$, wird bei 100° und im Vacuum wasserfrei, das Lithiumsalz, $C_6H_3Li_3O_6 + 2H_2O$, bildet leicht übersättigte Lösungen, verliert bei 145° die eine Hälfte seines Krystallwassers, die andere bei 180° und zersetzt sich oberhalb 200°. Das secundäre Calciumsalz, $C_6H_4CaO_6 + H_2O$, ist amorph, äusserst leicht löslich, verliert bei 100° $\frac{1}{2}H_2O$, wird bei 130° wasserfrei und zersetzt sich bei 145°. Das tertiäre Calciumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 3H_2O$, hinterbleibt, wenn es in der Kälte bereitet ist, beim Verdunsten seiner Lösung als leicht lösliches Gummi. Beim Kochen seiner Lösung scheidet es sich in schiefen Prismen ab, die bei 210° $2H_2O$ verlieren, das dritte noch nicht bei 310°. Sie

sind sehr wenig in Wasser löslich, gehen aber in Berührung damit allmählich unter Uebergang in den amorphen Zustand in Lösung. Das tertiäre Strontiumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Sr_3 + 3H_2O$, gleicht dem Calciumsalz, wird bei 220° wasserfrei, zersetzt sich bei 280° und scheidet sich beim Kochen seiner wässerigen Lösung (es löst sich bei 16° in 160 Theilen H_2O) ab. Das primäre Baryumsalz, $(C_6H_5O_6)_2Ba$, ist ein wasserfreies Krystallpulver, bei 17° in 24 Theilen Wasser löslich und bei 130° zersetzbar. Das tertiäre Baryumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Ba_3 + 3H_2O$, wird durch doppelte Umsetzung als gelatinöser, fast unlöslicher Niederschlag erhalten. Es verliert $1H_2O$ bei 100°, das zweite bei 180°, das dritte bei 200° und zersetzt sich bei 280°. Das tertiäre Magnesiumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Mg_3 + 3H_2O$, bildet Krystalle, die bei 180° wasserfrei werden und bei 17° in 26 Theilen Wasser sich lösen. Das Kobaltsalz, $(C_6H_3O_6)_2CO_3 + 3H_2O$, ist ein rosafarbenes Pulver, in 29 Theilen Wasser löslich, das bei 200° tief violett, bei 215° wasserfrei und intensiv blau wird und bei 220° sich zersetzt. Die Lösung von Nickelhydrat in Aconitsäure liefert beim Kochen einen blassgrünen Niederschlag, $C_6H_4NiO_6 + \frac{1}{2}H_2O$, der bei 190° wasserfrei wird und bei 225° sich zersetzt. Durch anhaltendes Kochen geht der Niederschlag über in das tiefer grün gefärbte Salz, $(C_6H_3O_6)_2Ni_3 + 6H_2O$, welches erst bei 220° wasserfrei wird und bei 230° sich zersetzt. Das Cadmiumsalz, $(C_6H_3O_6)_2Cd_3 + 6H_2O$, in gleicher Weise dargestellt, löst sich bei 17° in 906.5 Theilen Wasser, wird bei 150° wasserfrei und zersetzt sich bei 180°. Das Zinksalz, $(C_6H_3O_6)_2Zn_3 + 3H_2O$, durch anhaltendes Erhitzen seiner Lösung auf 110 — 130° dargestellt, verliert sein Krystallwasser bei 125° und zersetzt sich oberhalb 180°. Pinner.

Ueber das Monobrompyridin von L. Danesi (*Atti d. Accad. d. Lincei* VI, 142). Die Eigenschaften des von A. W. Hofmann (*diese Berichte* XII, 988) dargestellten Monobrompyridins wurden genauer festgestellt und es wird die Absicht ausgesprochen noch andere Halogenderivate, sowie Nitroderivate des Pyridins darzustellen. Das Monobrompyridin, welches durch Bromirung des salzsauren Pyridins bei 200° erhalten wird, erwies sich identisch mit dem von Dennstedt durch Einwirkung von Bromoform auf Pyrrol gewonnenen. Es siedet bei 169—170°, löst sich schwer in Wasser, leicht in Salzsäure. Mylius.

Ueber die Einwirkung von organischen Halogenverbindungen auf Pyrrolkalium von Ciamician und Dennstedt (*Atti d. Accad. d. Lincei* VI, 115 und *Gazz. chim.* XII, 84). Chlorkohlensäureäther in ätherischer Lösung zersetzt Pyrrolkalium unter Bildung von Chlorkalium und »Tetrolurethan« $C_4H_4N.CO.OC_2H_5$, welches eine farblose, schwere, unter 770 mm Druck bei 180° siedende Flüssigkeit darstellt.

Bei 110° mit Ammoniak digerirt liefert es bei 167° schmelzenden Tetrolharnstoff, Pyrrolcarbamid, $C_4H_4.N.CO.NH_2$. Mylius.

Ueber Pfefferminzcamphor (Menthol) und einige seiner Derivate von R. W. Atkinson und H. Yoshida (*Chem. soc.* 1882, 49—56). Aus Menthol vom Schmelzpunkt 42.2 und Siedepunkt 212° (corr.) wurde nach Moriya (*diese Berichte* XIV, 1110) durch Oxydation mittelst Bichromatmischung bei 135° Menthon, $C_{10}H_{18}O$, dargestellt. Dasselbe siedet bei 206.3° (corr.), besitzt das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_j = +21.16°$, bei 0° die Dichte 0.9126, bei 10° 0.9048, bei 100° 0.8355 und die Molekularrefraktion 75.3. — Menthen, $C_{10}H_{18}$, wurde ebenfalls genauer untersucht. Es siedet bei 167.4° (corr.), besitzt die specifische Drehung $[\alpha]_j = +13.25°$, bei 0° das Volumgewicht 0.8226, bei 10° 0.8145, bei 60° 0.7761 und die Molekularrefraktion 74.045. — 10 Theile Jodwasserstoffsäure von 1.7 specifischem Gewicht mit 6 Theilen Menthol am Rückflusskühler 3 Tage lang erhitzt lieferte ein Oel, welches nicht unzersetzt destillirbar war und mit Natronlauge einen cymolartig riechenden Kohlenwasserstoff gab, der, weil er sich bei der Destillation polymerisirte, durch Stehenlassen über Natrium gereinigt werden musste. Die Zusammensetzung desselben ist $C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{18}$, seine specifische Drehung $[\alpha]_j = +5.2°$, sein specifisches Gewicht bei 0° 0.8254, bei 10° 0.8178, bei 60° 0.7924, die Molekularrefraktion bei 18° = 73.28. Mylius.

Ueber Maltose von E. Meissl (*Journ. pr. Chem.* [2], **25**, 114). Das specifische Drehungsvermögen der Maltose (Präparat von Soxhlet) wird mit steigender Concentration und Temperatur kleiner und lässt sich für das Natriumlicht durch die Formel $[\alpha]_D = 140.375 - 0.01837P - 0.095\,T$ ausdrücken, worin P die Gewichtsprocente wasserfreier Maltose und T die Temperatur bedeutet. Diese Formel gilt genau genommen nur für Lösungen von 5—35 pCt. und bei Temperaturen zwischen 15 und 35°. Nimmt man aber an, dass die Aenderung der specifischen Drehung in demselben Verhältniss fortschreitet, so findet man das specifische Drehungsvermögen der wasserfreien reinen Maltose $A_D = 136.9°$ bei 17.5°. Das Drehungsvermögen frisch bereiteter Maltoselösungen ist 15 bis 20° geringer; nach 10 — 12 Stunden wird es constant; durch Erhitzen sofort. Die Concentration einer Maltoselösung, d. i. die Gramme wasserfreier Maltose in 100 ccm Lösung, ergeben sich bis auf ± 0.05 g genau durch Multiplication der unter Anwendung einer 200 mm langen Röhre im Wild'schen Apparat bei 17.5° abgelesenen Drehungsgrade mit 0.362. Sundwik (*diese Berichte* XIV, 2694 und *Zeitschr. Phys. Chem.* 5, 427) hat die Drehung der Maltose für Natriumlicht = 150.04° gefunden. Er hat aber den Fehler gemacht, dass er in die Gleichung $[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$ für c die Gewichtsprocente einsetzte, anstatt die Gramme fester Substanz in

100 ccm Lösung. Rechnet man seine Angaben um, so fand er $[\alpha]_D$ schwankend zwischen 130.3 und 142.0. Die Maltose setzt der Inversion unter dem Einfluss verdünnter Säuren einen etwa fünf Mal stärkeren Widerstand entgegen, als Rohrzucker. Sie geht vollständig in Dextrose über bei dreistündigem Erhitzen mit dreiprocentiger Schwefelsäure. Für 100 g krystallwasserhaltiger Maltose wurden zwar nie mehr als 98.6 g Dextrose erhalten; allein dies rührt, wie durch einen Controlversuch dargethan wurde, daher, dass ein Theil der Dextrose beim Kochen zerstört wird. — Chlor wirkt schwächer auf Maltose, als auf Dextrose und Saccharose. Die dabei entstehende Säure ist weder mit Gluconsäure, noch mit Glycolsäure identisch. Kalk- und Barytsalz krystallisiren schwer oder gar nicht; die Kalksalzlösung wird durch Bleiessig nicht gefällt. Schotten.

Beobachtungen über Styrax von E. Mylius (*Pharm. Centralhalle* 1882, 79 — 81). Wird der in kochendem Benzin und Petroleumäther lösliche Theil des Styrax in Mengen von je 5 g mit gleichem Gewichte Schwefelsäure angerührt, nach einigen Minuten mit Wasser ausgekocht und das entstandene Harz mit Aether behandelt, so hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, welche durch Lösen in wenig Chloroform und Fällen mit Aether gereinigt werden kann. Der in zarten Krystallflittern erscheinende Körper ist sehr schwer löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Benzin, leichter in heissem Toluol oder Amylalkohol, sehr leicht in Chloroform, schmilzt bei etwa gleicher Temperatur wie Blei und verflüchtigt sich bei noch höherer fast unzersetzt. Unter dem Mikroskope erscheint er in auffallend gestreckter, beiderseits zweispitziger, an die Feldspathzwillinge erinnernder Form. In Natronlauge löst er sich nicht; aber farblos und unzersetzt in concentrirter kalter Schwefelsäure. In warmer Schwefelsäure löst er sich mit gelbrother Farbe. Die aus letzterer Lösung durch Wasser niedergeschlagene Substanz krystallisirt nicht mehr. Der (schwefelfreie) Körper ergab 77.9 C und 9.95 H; die Formel $C_{26}H_{40}O_3$ verlangt 78.0 C und 10.0 H. In Chloroformlösung mit Brom behandelt giebt derselbe sauerstoffärmere Substitutionsprodukte, die aus Alkohol und Aether in Nadeln krystallisiren. Das schwerstlösliche schmilzt bei 260° und enthält 52.21 pCt. C, 6.45 pCt. H und 37.59—38 pCt. Br, den Formeln $C_{26}H_{39}Br_3O$ oder $C_{26}H_{37}Br_3O$ entsprechend. Die Darstellung des beschriebenen, vom Verfasser Styrogenin genannten Körpers wird erschwert durch die Nothwendigkeit mit sehr kleinen Mengen zu arbeiten, damit die durch die Reaktion hervorgerufene Erwärmung nicht über die enge zulässige Grenze hinaus gesteigert werde. Versuche das Styrogenin aus anderen bereits bekannten Bestandtheilen des Styrax in glatter Reaktion zu erhalten, blieben ohne befriedigendes Resultat. Schertel.

Ueber Aetherunterschwefligsäuren von W. Spring und Ém. Legros (*Bull. de l'Acad. R. de Belg.* [III], **2**, 463—466). Nachdem früher H. Bunte (*diese Berichte* VII, 646) durch Einwirkung von Aethylbromid auf unterschwefligsaures Natrium und W. Spring (*diese Berichte* VII, 1162) durch Behandlung eines Gemenges von Mercaptan und schwefligsaurem Natrium mit Jodäthylunterschwefligsaures Natrium dargestellt hatten, haben Verfasser versucht, auf ersterem Wege auch andere Repräsentanten dieser Reihe zu gewinnen. Durch Digeriren gleicher Moleküle Jodmethyls und unterschwefligsauren Natriums am Rückflusskühler, Abdampfen des Reaktionsproduktes und Aufnehmen in heissem Alkohol erhalten sie ein vacuumtrockenes Salz von der Zusammensetzung $2(CH_3S_2O_3Na), H_2O$, das Methylunterschwefligsaure Natrium. Es ist weniger beständig als die Aethylverbindung, entspricht ihr aber in seinen übrigen Eigenschaften vollkommen. — Es wurde auch, bisher jedoch vergeblich, versucht, propylirte und butylirte Derivate darzustellen; die Verfasser behalten sich weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vor. P. Meyer.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf tertiären Butylalkohol von d'Otreppe de Bouvette (*Bull. de l'Acad. R. de Belg.* [III], **2**, 487—493). Durch Einleiten von Chlor in tertiären Butylalkohol (Trimethylcarbinol), zuletzt unter gelindem Erwärmen, hatte Loidl (*diese Berichte* VIII, 1017) Pentachlorbutylen, $C_4H_3Cl_5$, erhalten. Nach des Verfassers Angaben, der seine Untersuchung unabhängig von Loidl ausgeführt hat und am Schlusse der Operation nicht erwärmte, entstehen Butanderivate, von denen er das Monochlorbutan, $(CH_3)_3CCl$, Dichlorbutan, $C_4H_8Cl_2$, und Trichlorbutan, $C_4H_7Cl_3$, nachgewiesen hat. Durch Einleiten von trockener Salzsäure in tertiären Butylalkohol erhielt er ebenfalls C_4H_9Cl, so dass die Reaktion zwischen Trimethylcarbinol und Chlor in folgender Weise zu verlaufen scheint: $C_4H_9OH + Cl_2 = C_4H_8ClOH + HCl$, und $C_4H_8ClOH + HCl = C_4H_8Cl_2 + H_2O$; die freie Salzsäure und der Alkohol liefern daneben C_4H_9Cl, so dass dieses und $C_4H_8Cl_2$ die primären Reaktionsprodukte vorstellen; die höher chlorirten Butane bilden sich erst bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors in einem secundären Processe. P. Meyer.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf organische Sulfonverbindungen und Oxysulfüre von W. Spring und C. Winssinger (*Bull. de l'Acad. R. de Belg.* [III], **2**, 466—486). Siehe *diese Berichte* XV, 445.

Ueber das aus dem Kohlenstoff des Gusseisens erhaltene Kohlehydrat von G. Zabudsky. (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (1) 3.) Bei der Zersetzung durch Kupferchlorid (oder durch ein Gemisch von $CuSO_4$ mit NaCl) eines nicht manganhaltigen Gusseisens, das weder Graphit, noch Schwefel oder Phosphor, aber

4.104 pCt. chemisch gebundenen Kohlenstoff und 0.23 pCt. Kieselerde enthielt, schied sich der gebundene Kohlenstoff als eine dunkelbraune Substanz aus, die sich wie Kohlehydrat verhielt. Die Analyse derselben ergab Resultate, die sich durch die Formel $C_{12}H_6O_3$ ausdrücken lassen. Ungefähr dieselbe Zusammensetzung hatten die Rückstände, als die Zersetzung des Gusseisens durch Chlorsilber und auf elektrischem Wege ausgeführt wurde. Das Kohlehydrat aus dem Gusseisen lässt sich leicht nitriren und giebt Haloïdderivate. Der Jodverbindung entspricht die Formel $C_{60}H_{29}JO_{15}$. Jawein.

Ueber die isomeren Körper von der Formel $C_4H_{10}SO_4$ von N. Stempnewsky. (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (1) 95.) Da durch die Arbeit von Mazurowskaja (*Journ. für prakt. Chem.* 1876, **18**, 178) es zweifelhaft geworden war, ob der von Wetherill (*Ann. Chem. Pharm.* 66, 117) erhaltene Körper wirklich der neutrale Schwefelsäureäthylester sei, unternahm Verfasser die synthetische Darstellung sowohl dieses Körpers, als auch die des isomeren Aethylesters der Isäthionsäure. Zur Darstellung der letzteren wurde das aus Isäthionsäure mittels kohlensauren Silbers in nadelförmigen, höchst hygroskopischen Krystallen erhaltene isäthionsaure Silber mit einer äquivalenten Menge von in Aether gelöstem Jodäthyl auf dem Wasserbade eine Stunde lang erwärmt und das Reaktionsprodukt mit Alkohol ausgezogen. Nach Verdunstung des Alkohols blieb eine syrupartige Flüssigkeit zurück, die als der Aethylester der Isäthionsäure angesehen werden muss, da sie beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Isäthionsäure zerfällt. Das Baryumsalz letzterer Säure, $(C_4H_9SO_4)_2Ba$, scheidet beim Erwärmen mit Salzsäure keine Spur von schwefelsaurem Baryum aus. Der isomere Schwefelsäureäthylester wurde durch Erwärmen von schwefelsaurem Silber mit einer ätherischen Lösung von Jodäthyl erhalten. Derselbe bleibt nach dem Abfiltriren der Aetherlösung, Verdunsten derselben, Schütteln mit Quecksilber zur Entfernung des Jods und endlichem Austreiben des noch anhaftenden Jodäthyls unter der Luftpumpe, als eine ölige, nach Campher riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack zurück. Das specifische Gewicht des Esters ist 1.167. Zwischen 120—160° destillirt er fast unzersetzt und erst bei 200° beginnt die Zersetzung unter Ausscheidung von Kohle und schwefliger Säure. Nur bei längerem Kochen mit Wasser zerfällt der Ester in Aethylschwefelsäure, Schwefelsäure und Alkohol. Der vom Verfasser dargestellte neutrale Schwefelsäureäthylester ist also identisch mit dem von Wetherill aus Schwefelsäureanhydrid und Alkohol erhaltenen Körper und nicht mit der von Mazurowskaja aus Alkohol und Chlorsulfosäure erhaltenen Verbindung. Dass Mazurowskaja es aber auch nicht mit dem Aethylester der Isäthionsäure zu thun hatte, ist schon daraus zu ersehen, dass ihre Verbindung bei der Zersetzung mit Wasser Aethylschwefelsäure giebt. Was für

eine Verbindung nun eigentlich bei der Einwirkung von Chlorsulfosäure auf Aethylalkohol entsteht, bleibt unentschieden. Jawein.

Ueber die Bildung der Chinolinbasen bei der Destillation von Cinchonin mit Kali von Oechsner de Coninck (*Compt. rend.* 94, 87). Aus den zwischen 205—230° siedenden Basen wurde Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$, vom Siedepunkt 210—215° und Volumgewicht 1.06 isolirt. Es ist in Wasser unlöslich, bildet leicht lösliche Salze und reducirt Goldsalze und Eisenchlorid. Durch Krystallisation der Platinsalze von der sehr kleinen Fraktion 220—226° wurde ein schmelzbares Salz erhalten, welches bei der Analyse auf Dihydrochinolin stimmende Zahlen gab, möglicherweise aber auch ein Gemenge von Tetrahydrochinolin und Chinolin war. — Fraktion 226—231° enthält eine Base von der Zusammensetzung des Chinolins, welche noch nicht völlig rein erhalten worden ist. (Vergleiche jedoch das folgende Referat.) Mylius.

Ueber das vom Cinchonin stammende Chinolin von Oechsner de Coninck (*Bull. soc. chim.* **37**, 208—209). Die stark salzsaure Lösung der Fraktion 226—231° wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether von einer neutralen, stark riechenden, bei 220° siedenden Beimengung befreit: nunmehr roch die abgeschiedene, farblose Base nicht mehr unangenehm, verhielt sich wie ein reiner Körper, färbte sich aber selbst vor Licht und Luft geschützt ziemlich schnell. Das reine Chinolin riecht süss und angenehm, hat bei 0° resp. 11.5° die Dichte 1.1055 resp. 1.0965. Es siedet zwischen 236—237° (corrigirt) bei 775 mm Druck (vergleiche Georg Friese, *diese Berichte* XIX, 2804). Durch Gegenwart des neutralen Körpers wird der Siedepunkt um 4° herabgedrückt. — Das Chinolinchlorhydrat bildet kleine, glanzlose, weisse Wärzchen, zerfliesst, entwickelt Chinolingeruch (wie die anderen Salze) und schmilzt bei 93—94° zu einer farblosen Flüssigkeit. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform, heissem Wasser, Aether, Benzol, etwas weniger in kaltem Wasser und wenig in kaltem Aether und Benzol. Gabriel.

Ueber die Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloral von B. Rizza (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (1) 99). Da die Reaktion des Zinkmethyls auf Trichloracetylchlorid ganz analog derjenigen auf Acetylchlorid ist (*diese Berichte* XIV, 2066), so war vorauszusetzen, dass eine ähnliche Analogie auch in dem Einwirken zinkorganischer Verbindungen auf Acetaldehyd (*diese Berichte* VIII, 1683) und demjenigen auf Trichloraldehyd bestehen würde. Die letztere Reaktion nahm jedoch einen anderen Verlauf (*diese Berichte* XV, 358). Das durch allmähliches Zugiessen von vollkommen trockenem Chloral zu Zinkmethyl erhaltene Reaktionsprodukt erstarrt erst nach Monaten zu einer festen, braunen Masse mit Camphergeruch, aus der

nach der Zersetzung mit Wasser ein schweres Oel und eine wässrige Lösung erhalten wird. Beim Sättigen dieser Lösung und der Waschwasser des Oeles schwamm eine farblose Schicht auf, die nach dem Trocknen mit Baryt und mehrmaliger Fraktionirung eine Siedetemperatur von 117—120° zeigte. Phosphorpentachlorid führte diese Flüssigkeit in das Chlorür $C_6H_{13}Cl$ über. Bei der Oxydation derselben wurden nur Aceton und Essigsäure erhalten. Die vollständige Identität mit dem Dimethylisopropylcarbinol wurde durch Ueberführen derselben mittelst des Jodürs in das bei 73° siedende Tetramethyläthylen, dessen Bromür bei 168 — 169° schmolz, bewiesen. Das endgiltige Resultat der wahrscheinlich in mehreren Phasen verlaufenden Reaktion, bei welcher also eine Umlagerung stattfindet, lässt sich durch die Gleichung:

$$2\begin{matrix}CCl_3\\COH\end{matrix} + 5Zn(CH_3)_2 + 2H_2O = 2\begin{matrix}CH(CH_3)_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!COH + 3ZnCl_2 + 2Zn(HO)_2 + 2CH_4.$$

ausdrücken. Jawein.

Propylabkömmlinge und Zersetzungsprodukte des Acetessigäthers von Bewerly S. Burton (*Amer. chem. journ.* 3, 385—395). Propylacetessigester wurde dargestellt, indem man 2 g Natrium in 270 g absolutem Alkohol gelöst mit 152.7 g Acetessigäther und allmählich 206 g Propyljodid versetzte, die Mischung einige Stunden bis zum Eintritt der Neutralität am Rückflusskühler erhitzte, darnach den Alkohol verjagte und den Rückstand mit Wasser versetzte; dabei hob sich ein Oel (117 g) an die Oberfläche, welches gewaschen und getrocknet grösstentheils zwischen 208 — 209° siedete und bei 0° die Dichte 0.981 aufwies. Die Substanz hat die Formel

$$CH_3CO.CH(C_3H_7)COOC_2H_5.$$

Dipropylacetessigester liess sich in analoger Weise aus 27 g Natrium, 270 g Alkohol, 202.2 g Propylacetacetat und 200 g Propyljodid gewinnen. Aus dem Rohprodukt (119 g) wurde der Körper $CH_3.CO.C(C_3H_7)_2COOC_2H_5$ vom Siedepunkt 235 — 236° durch Fraktioniren abgeschieden; er ist, wie der vorhergehende, ein farbloses, angenehm riechendes Fluidum, und zeigt bei 0° die Dichte 0.9585. — Mit Alkali verseift zersetzen sich die beiden Aether, dem Acetessigäther analog, theils (A) in Mono- resp. Dipropylketon, Kohlensäure und Alkohol, theils (B) in Essigsäure, Mono- resp. Dipropylessigsäure und Alkohol; aus quantitativen Versuchen berechnet sich für die Beträge der Spaltungen nach A und B folgende Tabelle:

	Monopropylverbindung mit Kalilösung von		Dipropylverbindung mit Kalilösung von	
	10 pCt.	20 pCt.	10 pCt.	20 pCt.
Ketone u. Kohlensäure	71.68	55.16	34.24	12.22
Organische Salze .	25.73	44.41	58.78	86.69

Dipropylessigsäure. 20 g Dipropylacetessigäther werden mit 201 ccm 15procentiger, alkoholischer Kalilauge mehrere Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler digerirt, darnach mit Wasser das entstandene Keton als Oelschicht abgeschieden und nach dem Verdampfen der mit Schwefelsäure neutralisirten, wässrigen Schicht das Salz der organischen Säure mit absolutem Alkohol ausgezogen; es bildet eine zerfliessliche Masse. Daraus wurde durch Säure die Dipropylessigsäure, $(C_3H_7)_2CH.COOH$, als farbloses, schwach saures, wenig wasserlösliches, den höheren Fettsäuren ähnlich riechendes Oel abgeschieden; es siedet bei 219.5° und zeigt bei 0° die Dichte 0.9215. Das Baryumsalz ist leicht (Unterschied von der bei 232° siedenden isomeren Caprylsäure), das Silber-, Kupfer- und Bleisalz schwer löslich. Der Aethyläther (aus dem Silbersalz und Jodäthyl) siedet bei 183°. — Die erwähnte Oelschicht ist Dipropylaceton, $(C_3H_7)CH.CO.CH_3$, siedet bei 173 — 174° und bildet mit Natriumhydrosulfit anscheinend keine krystallinische Verbindung. — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dipropylacetacet (das freiwerdende Alkali wurde von Zeit zu Zeit abgestumpft) entstand nicht Dipropyl-β-oxybuttersäure sondern Dipropylaceton und Dipropylessigsäure. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (18 g mit Oxychlorid (15.8 g) gemischt) auf Diäthyl-β-oxybuttersaures Natrium (33.2 g) wurde Diäthylessigsäure (Silbersalz, Siedepunkt 190—192°) und nicht, gegen die Erwartung, α-Diäthylisocrotonsäure erhalten (vgl. Schnapp, *diese Berichte* X, 1953; XIII, 431). Ebenso bildet sich Diäthylessigsäure (statt der erwarteten Triäthylessigsäure), wenn Diäthyl-β-oxybuttersaures Natrium mit dem 6fachen Gewicht an rauchender Jodwasserstoffsäure gemischt auf 120—125° erhitzt wird, desgleichen wenn man ein Gemisch derselben Substanzen (1 : 5) oder eine Mischung des Natriumsalzes (1 Theil) mit rauchender Bromwasserstoffsäure (3 Theile) einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Gabriel.

Oxydation von Substitutionsprodukten der aromatischen Kohlenwasserstoffe. — XI. Verhalten des Nitro(*m*)xylols gegen Oxydationsmittel von J. Remsen und M. Kuhara (*Amer. Chem. Journ.* 3, 424—433). Dass dem durch Nitrirung des Metaxylols ent-

stehenden Nitroprodukt die Constitution $NO_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$ zukommt (vgl. Wroblevsky, *diese Berichte* IX, 498) und dass in letzterem bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure das in der *p*-Stellung zur Nitrogruppe befindliche Methyl in die Carboxylgruppe verwandelt wird, zeigen die folgenden Versuche der Verfasser. Käufliches Xylol (meta) wurde durch 30—40stündiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure von der Paraverbindung möglichst befreit, dann nitrirt und der unangegriffene Antheil (siehe unten) mit Wasserdampf abgeblasen. Die Oxydation des Nitrokörpers geschah am besten nach Beilstein und Kreusler (*Ann. Chem. Pharm.* 144, 167). Die erhaltene Nitro(*m*)toluylsäure, $C_6H_3 . CH_3 . COOH . NO_2$, erwies sich als durchweg einheitlich; sie schmolz bei 214° (uncorr.), ihr Kalksalz, $(C_8H_6NO_4)_2Ca + 2H_2O$, verliert das Krystallwasser bei 150° und nimmt an feuchter Luft 1 Molekül H_2O wieder auf. — Die Nitrosäure wurde durch Zinn und Salzsäure in die Amidosäure verwandelt, dann in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und unter Kühlung durch einen langsamen Strom salpetriger Säure gesättigt; es fiel in weissen Krystallen die Diazoverbindung aus, welche auf unglasirtem Porzellan getrocknet mit viel kochendem Wasser zerlegt wurde. Die mit Ammoniak versetzte Lösung ward eingeengt, die Säure ausgefällt, in Wasser gelöst und durch Thierkohle entfärbt. Die entstandene Oxy-*m*-toluylsäure, $C_8H_8O_3 + \frac{1}{2}H_2O$, feine, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 148.5°—149.5° (corr.), krystallwasserfrei bei 174°, und ihre Constitution wird, da sie mit der *o*-Homo-*p*-oxybenzoësäure identisch ist (vgl. Tiemann und Schotten, *diese Berichte* XI, 767, Remsen und Iles, *ibid.*, 888), ausgedrückt durch: $OH : CH_3 : COOH = 1 : 2 : 4$. Damit ist zugleich die Constitution des angewandten Nitroprodukts festgestellt. — Aus der Diazoverbindung und concentrirter Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure wurden noch die Chlortoluylsäure, $C_8H_7ClO_3$ [d. h. $Cl : CH_3 : CO_2H = 1 : 2 : 4$] resp. die Bromtoluylsäure, $C_8H_7BrO_3$ [analog constituirt], bereitet; erstere löst sich leicht in heissem Alkohol, nur wenig in kochendem Wasser, bildet fast farblose, feine, glänzende Nadeln, schmilzt bei 204° (corr.), sublimirt leicht und ist identisch mit dem von Vollrath aus Chlorxylol erhaltenen Körper (*Jahresber. f.* 1866, 605); letztere ist fast nicht löslich selbst in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol, schmilzt bei 208—209° (corr.) und wurde bereits von Fittig, Ahrens und Mattheides (*Jahresber. f.* 1867, 696) aus Bromxylol gewonnen. — Bei Zersetzung der Diazoverbindung mit Alkohol entstand eine bei 198° schmelzende, noch zu untersuchende Säure. — Das bei der eingangs erwähnten Oxydation unverändert gebliebene Nitroxylol gab nun wiederholt oxydirt immer neue Mengen derselben Nitrotoluylsäure, kann also als einheitliches Produkt gelten,

was auch daraus hervorging, dass es bis auf Spuren in α-Acetxylidid vom Schmelzpunkt 127—128° ($NHCOCH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:2:4$; vgl. Wroblevsky, *diese Berichte* IX, 497; Schmitz, *Ann. Chem. Pharm.* 193, 177) verwandelt werden konnte. Gabriel.

Physiologische Chemie.

Photometrie des Absorptionsspectrums der Blutkörperchen von E. Jessen (*Zeitschr. f. Biologie* XVII, 252). Die Blutkörperchen wurden intact erhalten, indem das Blut mit einer Lösung von Zucker und Salz in Wasser verdünnt wurde. Die Unversehrtheit der Körperchen wurde vor jedem Versuch durch die mikroskopische Untersuchung constatirt. Die Verdünnung war bei verschiedenen Blutsorten verschieden; die in Tabellen angegebenen Werthe sind für 100fache Verdünnung umgerechnet. Verfasser ging von einer Lösung von 22.5 g Zucker und 1.7 g Salz in 500 ccm Wasser aus, welche dann nach Bedürfniss weiter verdünnt wurde. Die Blutkörperchen älterer Thiere erwiesen sich resistenter. Es ergab sich nun, dass die Lichtstärken im Absorptionsspectrum der Körperchen im Grossen und Ganzen denselben Gang zeigen, wie in der Blutlösung; die Absorption durch die Blutkörperchen ist aber bedeutend stärker. Die Differenzen der Exstinctionscoëfficienten in den Einzelregionen des Spectrums sind für die Blutlösung viel grösser, als für die Blutkörperchen. Die daraus berechneten Differenzen der Exstinctionscoëfficienten des Blutkörperchenstromas sind sehr gering; d. h. die Lichtabsorption des Stromas nimmt im Allgemeinen wenig zu, und zwar in der Richtung von Roth gegen Violett; im Verhältnisse zur Absorption der Lösung ist sie also am grössten in Roth und Orange und, abgesehen von den zwei Absorptionsbändern, am kleinsten im Blau. Die durch Zusatz von concentrirter Kochsalzlösung zum Blut geschrumpften Blutkörperchen absorbiren sehr viel weniger Licht, als die intacten. Den Verlauf der Zerstörung der Blutkörperchen durch Wasser ersieht man daraus, dass die Lichtabsorption der Mischungen von $^9/_{10}$ bis $^7/_{10}$ Blutgehalt (mit Zuckerlösung auf das 200fache verdünnt) allmählich abnimmt, bei $^6/_{10}$ rapide fällt und bei $^5/_{10}$ sich der Lichtabsorption der Lösung genähert hat. Die Absorption einer durch Zusatz von Aetznatron bereiteten Lösung ist grösser, als die eines durch blossen Wasserzusatz veränderten Blutes. Mit zunehmender Schichtendicke nimmt die Lichtabsorption der Blutkörperchen natürlich zu; doch sinkt der für die Schichteneinheit berechnete Exstinctionscoëfficient erheblich; weniger erheblich sinkt der Coëfficient mit zunehmendem Gehalt an Blutkörperchen bei gleicher Schichtendicke. Schotten.

Zusammensetzung der Eiweisskörper der Hanfsamen und des krystallisirten Eiweisses aus Hanf- und Ricinussamen von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* [2], **25**, 130). Das Eiweiss wurde aus den Pressrückständen mit 10 pCt. Chlornatriumlösung extrahirt, die Lösung mit Wasser, ohne Einleiten von Kohlensäure, gefällt, und nach dem Drechsel'schen Verfahren (*Journ. pr. Chem.* **23**, 97) die Krystallisation bewerkstelligt. Die Analysen ergaben folgende auf aschefreie Substanz umgerechnete Werthe:

	Aus Hanfsamen		Aus Ricinussamen
	gefällt	krystallisirt	krystallisirt
C	50.94	50.98	50.88
H	6.85	6.92	6.98
N	18.62	18.73	18.57
S	0.85	0.82	0.77
O	22.74	22.55	22.79

Wie in der Zusammensetzung, so stimmen die Körper aus Hanf- und Ricinussamen auch in der Krystallform und im chemischen Verhalten überein. Sie lösen sich in Glycerin und werden durch Wasser nicht gefällt; sie sind leicht löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, wenn die in verdünnter Salzlösung abgeschiedenen Krystalle mit Wasser bis zur Entfernung der Salzlösung gewaschen werden. Schotten.

Ueber die Zusammensetzung des krystallisirten Eiweisses aus Kürbissamen von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* **25**, 137). Verfasser fand in von Herrn Grubler übersandten Präparaten als Durchschnitt von 5 Analysen 51.78 pCt. Kohlenstoff und 7.22 pCt. Wasserstoff, während Grubler 53.30 pCt. Kohlenstoff und 7.28 pCt. Wasserstoff gefunden hat. Verfasser verbrennt gewöhnlich die Substanzen im Porzellanschiffchen, mit ausgeglühtem Tricalciumphosphat oder Kupferoxyd oder Bleichromat gemischt, mit vorgelegtem geglühtem Kupferoxyd und Kupferdrahtnetz und leitete zum Schluss Luft oder Sauerstoff durch das noch glühende Rohr. Die hier angeführten 5 Verbrennungen sind nicht im Schiffchen, sondern nach Mischen der Substanz mit Bleichromat mittelst eines Drahtes ausgeführt worden. Zum Schluss ist aber ebenfalls Luft oder Sauerstoff durch das Rohr geleitet worden. Schotten.

Zur Kenntniss der Cholesterine von E. Schulze und J. Barbieri (*Journ. pr. Chem.* [2] **25**, 159). Die Samen und Cotyledonen der Keimlinge von Lupinen enthalten ein Cholesterin, welches in seinen Eigenschaften nur so wenig von dem gewöhnlichen Cholesterin, dem Paracholesterin und dem Phytosterin differirt, dass es von den Autoren nicht mit Sicherheit als von ihnen verschieden betrachtet wer-

den kann, eine Auffassung, die natürlich auch die Annahme in sich schliesst, dass die an den genannten Varietäten beobachteten Unterschiede nur durch fremde Beimengungen bedingt sind. Das Cholesterin aus den Lupinensamen gleicht dem gewöhnlichen in der Krystallform, es enthält Krystallwasser, welches es bei 100° abgiebt und es giebt dieselben Reaktionen mit Chloroform und Schwefelsäure wie mit Eisenchlorid. Dagegen schmilzt es bei 136—137°, die specifische Drehung beträgt $(\alpha)D = -36.4°$, die Benzoylverbindung krystallisirt anders und zwar in dünnen Blättchen, welche unter dem Mikroskop als rechtwinklige Täfelchen, meist doppelt so lang als breit, erkannt werden. Sicher verschieden von den genannten Cholesterinen ist aber das aus der Wurzel und dem hypocotylen Glied der Keimlinge gewonnene Caulosterin. Dasselbe schmilzt erst bei 158—159°; die Drehung beträgt $(\alpha)D = -49.6$. Die Reaktion mit Chloroform und Schwefelsäure ist dieselbe. Beide von den Autoren beschriebene Cholesterine waren durch Ueberführen in die Benzoylverbindungen und häufiges Umkrystallisiren gereinigt worden. Die relativen Gehalte der verschiedenen Pflanzentheile an Cholesterin betrugen in zwei verschiedenen Ernten, A und B:

	A	B	
Ungekeimte Samen	0.152	0.135	pCt.
Keimlinge	0.306	0.324	»
Cotyledonen der gleichen Sämlinge	0.392	0.391	»
Uebrige Theile » »	0.227	0.258	»

Aus diesen Bestimmungen folgt, dass die Cholesterine nicht zu denjenigen Samenbestandtheilen gehören, welche während der bei Lichtabschluss stattfindenden Keimung verbraucht werden. Man sieht auch aus der Tabelle, dass die absolute Menge der Cholesterine gestiegen ist, da die Trockensubstanz der Keimlinge während der Keimung nur wenig abnimmt. Es bestätigt diese Erfahrung die von Hoppe-Seyler in seinem Lehrburch ausgesprochene Annahme, dass das Cholesterin wahrscheinlich eines der bei dem allgemeinen Lebensprocess der Zellen resultirenden Spaltungsprodukte ist. — In grünen, am Licht erwachsenen Lupinenpflänzchen fanden sich nur Spuren von Cholesterin. Der bei Beginn der Keimung vorhandene Vorrath wird also bei der im Licht erfolgenden Entwicklung für irgend welche Stoffbildungen verbraucht. (Vergl. auch Hesse unter Organische Chemie.) Schotten.

Zur richtigen Würdigung der „Bemerkungen des Herrn J. L. W. Thudichum zu der Abhandlung: Ueber einige neue Gehirnstoffe von Eugen Parkus“ von E. Drechsel (*Journ. pr. Chem.* [2] **25**, 190). Verfasser weist die Bemerkungen Thudichum's über die unter seiner Leitung ausgeführte Untersuchung des Herrn

Parous zurück, indem er die von Thudichum aus dessen analytischen Daten gezogenen Schlüsse einer scharfen Kritik unterzieht.

Schotten.

Ueber das Vorkommen von Allantoïn und Asparagin in jungen Baumblättern von E. Schulze und J. Barbieri (*Journ. pr. Chem.* [2] **25**, 145). Asparagin ist schon von J. Borodin (*Botanische Zeitung* 1878, 802) in den Blattknospen vieler Holzgewächse aufgefunden worden. Verfasser haben es in den Knospen der Birke, der Rosskastanie und der Platane nachgewiesen. Die Kastanienknospen enthalten ausserdem Leucin, die Platanenknospen Allantoïn. Letzteres wurde durch die Analyse, seine Umsetzungsprodukte und die Krystallform zweifellos als solches erkannt. Vom Asparagin wurde es getrennt, indem die wässrige Lösung beider mit Kupferoxydhydrat versetzt wurde, wobei sich das schwer lösliche Asparaginkupfer abschied. Die Menge des Allantoïns in den Knospen ist gering. Die an abgetrennten und in Wasser cultivirten Zweigen entwickelten Sprossen enthielten 0.5 bis 1 pCt. der Trockensubstanz. Geringe Mengen Allantoïn lassen sich durch Fällen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd oder mit Silbernitrat und Ammoniak nachweisen. Schotten.

Ueber Fleisch- und Fettproduktion in verschiedenem Alter und bei verschiedener Ernährung von W. Henneberg (*Zeitschr. f. Biologie* XVII, 295—350). Die an Hammeln ausgeführten Versuche bezweckten die Beantwortung der Frage, wie sich bei diesen Thieren je nach dem Aufzucht- und Mastverfahren das Verhältniss zwischen Muskelfleisch und Fett gestaltet. Die Versuchsergebnisse sind in einer Anzahl von Tabellen niedergelegt, an welche sich eine Besprechung derselben schliesst, auf die aber an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann. Schotten.

Einige Bedingungen der Pepsinwirkung, quantitativ studirt von A. Mayer (*Zeitschr. f. Biologie* XVI, 351—360). Das Pepsin wurde dargestellt, indem die Schleimhaut vom Magen eines frisch geschlachteten Schweins mit Glycerin übergossen wurde und nach mehrwöchigem Stehen die filtrirte Lösung durch Alkohol gefällt wurde. Als Verdauungsobjekt dienten Eiweissstückchen. Die Tödtungstemperatur des Pepsins wurde zwischen 55 und 60° gefunden. Bis zu 55° steigen die Wirkungen des Pepsins mit der Temperatur. Als Optimum der Salzsäuremenge ergab sich eine Säure von 2 p. Mille. Weniger gut als Salzsäure wirken in folgender Reihenfolge: Salpetersäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, Milchsäure, Weinsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure. Keine Einwirkung zeigten Buttersäure und Salicylsäure. Die Gegenwart von Bacterien schädigt die Wirkung des Pepsins nicht. Schotten.

Enthält der Kartoffelzucker gesundheitschädliche Stoffe? von v. Mehring (*Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheits-*

pflege XIV, Heft 2). Nach den Versuchen des Verfassers sind die unvergährbaren Bestandtheile des Kartoffelzuckers (Dextrine) nicht nur unschädlich, sondern sie besitzen sogar einen bedeutenden Nährwerth. Es wurden Quantitäten bis zu 1 k Kartoffelzucker in kurzer Zeit von Menschen und Thieren ohne Nachtheil genossen und mit dem gleichen Erfolg 3—4 g Dextrin Thieren subcutan injicirt. Das Dextrin war aus der vergohrenen Zuckerlösung durch Alkohol extrahirt und mit Aether gefällt worden. Es zeigte Drehung von 104° und reducirte Kupferlösung $^2/_3$ so stark wie Traubenzucker. — Dass andere Autoren wie Schmitz (*Inauguraldiss. Köln* 1878) und Nessler (*Wochenbl. d. landw. Vereins in Baden* 1880, No. 45) zu dem entgegengesetzten Resultat kamen, wird dadurch zu erklären gesucht, dass ersterer bei seinen Thierversuchen übermässig grosse Dosen injicirte und Nessler bei seinen Versuchen am Menschen die Gährungsrückstände stets im abgedampften und wieder verdünnten Zustand anwandte. Im abgedampften Zustande genossen, kann der beste Wein und das beste Bier ekelerregend wirken, indem hierbei die Extractivstoffe eine Veränderung in ihrer Beschaffenheit erleiden. Schotten.

Analytische Chemie.

Ueber Schwefelbestimmungen im Harn der Herbivoren von H. Weiske (*Zeitschr. f. Biologie* XVII, 273). Zur Bestimmung des Schwefels ist der Harn der Pflanzenfresser, ebenso wie der der Fleischfresser und der Menschen, einzudampfen und der Rückstand mit Kali und Salpeter zu schmelzen. Beim Eindampfen ist ein Zusatz von Kali nicht nothwendig. Im Harn eines mit Heu und Bohnen gefütterten Hammels fanden sich beispielsweise folgende Schwefelmengen pro Tag:

a) als schwefelsaure Salze .	1.108	g =	48.8	pCt. Schwefel,
b) als ätherschwefelsaure Salze	0.906	» =	40.0	» »
c) durch Kochen mit Salzsäure als H_2S austreibbar (als Rhodanverbindung)	0.0496	» =	2.1	» »
d) nach Entfernung von a, b, c durch Schmelzen mit Kali und Salpeter nachweisbar . .	0.206	» =	9.1	» »
	2.269	g	100	pCt. Schwefel.

Schotten.

Chemische Zusammensetzung der Ammenmilch von C. Krauch (*Arch. Pharm.* XX, 201). Es wurde an Beispielen festgestellt, dass die Ammenmilch keineswegs immer im Stande ist, die Muttermilch zu

ersetzen, vielmehr zuweilen sehr bedeutende Abweichungen von der Zusammensetzung der normalen Frauenmilch zeigt. Mylius.

Unterscheidungen der Leichenalkaloïde von den Pflanzenalkaloïden von H. Beckarts (*Arch. Pharm.* XX, 104—106). Es wird bestätigt, was bereits durch Spica (*diese Berichte* XV, 263) auseinander gesetzt worden ist. Mylius.

Einwirkung von Aether und Alkohol auf Tabak, sowie die Destillation der dadurch gewohnenen Extracte von J. Skalweit (*Arch. Pharm.* XX, 113). Der Verfasser theilt seine Methode der Tabaksanalyse mit (Ausziehen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol u. s. w. siehe *diese Berichte* XIV, 1582 b), welche er insofern modificirt hat, als er die Erhitzung von Anfang an im Wasserstoffstrom vornimmt und nach erfolgter Destillation den Rückstand durch ein mit dem Destillationskolben verbundenes Trichterrohr mit 5 ccm Wasser anfeuchtet und auch dieses noch übertreibt. Von der Trennbarkeit des Ammoniumsulfats vom schwefelsaurem Nikotin durch absoluten Alkohol hat er sich wiederholt überzeugt. Er bedient sich des letzteren daher, um aus dem durch Schwefelsäure titrirten und eingedampften Destillat etwa vorhandenes Ammoniak abzuscheiden. — Der mit Alkohol und Schwefelsäure nach Vorschrift hergestellte Tabaksauszug enthält übrigens selbst fast keine Schwefelsäure, sondern eine organische Säure im freien Zustande. Mylius.

Zur Bestimmung des Kupfers im Fledermausguano von M. Giunti (*Gazz. chim.* XII, 17—18). Der Verfasser weist den ihm von Hrn. Schiff (*diese Berichte* XIII, 204) und von Hrn. Karwowsky (*diese Berichte* XIV, 1274) gemachten Vorwurf zurück, dass er Controlversuche nicht gemacht habe. Aus dem Wortlaut seiner ersten Publikation führt er den Nachweis, dass er diese keineswegs unterlassen habe. Auch neuerdings hat er in drei Mustern von sardinischem Fledermausguano Kupfer angetroffen. Mylius.

Einige Versuche über Wirkung von organischer Substanz auf Silbersalze von H. Leffmann (*Analyst* 1882, 33). Ammoniakalische Silberlösung wird zur Untersuchung des Trinkwassers auf organische Substanz empfohlen. Es scheint dem Verfasser unbekannt, dass ein auf Anwendung alkalischer Silberlösung für den genannten Zweck begründetes Verfahren bereits ausgearbeitet worden ist (Fleck, *Journ. p. Chem.* 4, 364). Mylius.

Gelatingallerte als Dialysator von R. C. Woodcock (*Chem. News* 45, 79). Ein Würfel aus Gelatine, etwa $1\frac{1}{4}$ Kubikzoll gross, in eine mit 0.00025 g Strychnin versetzte, aus Speisebrei erhaltene Lösung — 2.5 L — gebracht, hatte nach 60 Stunden aus derselben eine zum Nachweise hinreichende Menge des Alkaloïdes aufgenommen. (Nach Abscheidung der Gelatine durch Eindampfen auf dem Wasser-

bade und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol und Aether, wurde stets eine an organischen, colloïdalen Stoffen so arme Lösung erhalten, dass es genügte, den Abdampfrückstand einer achtstündigen Behandlung mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure bei 60° C. (140° F.) zu unterwerfen, um die anhängende organische Substanz zu zerstören.)

Schertel.

Eine chemische Anomalie (*Chem. News* **45**, 50). Bei der Elementaranalyse kaukasischen Petroleums erhielt Schützenberger häufig 101—101.5 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff. Der Ursache nachgehend, will er beobachtet haben, dass dieses Petroleum, ebenso wie Benzol und Anilin, durch Destillation über Natrium oder Kupfer die Eigenschaft gewinne, bei der Elementaranalyse mehr als 100 pCt. zu geben; im Dunkeln behalte, durch Belichtung verliere es diese Fähigkeit. Für diese im Lichte nicht ausharrende Eigenschaft jener Körper glaubt Schützenberger nirgend anderswo die Ursache finden zu können, als in der Unsicherheit der Grundlage unseres wissenschaftlichen Gebäudes; er nimmt an, dass die Zusammensetzung von Kohlensäure und Wasser nicht constant sei, oder dass das Atomgewicht in engen Grenzen schwanke und scheint also Willens zu sein, die berühmte Controverse zwischen Berthelot und Proust gegenwärtig, nach den Arbeiten von Stas, wieder zu eröffnen. Schertel.

Auffindung von Gold und Platin in Gegenwart von Arsen, Zinn und Antimon von Giacomo Campari (*Annali di Chimica* LXXIV, 1—8). Zur quantitativen Trennung dieser Metalle kocht der Verfasser die Sulfide mit concentrirter Salzsäure und schmilzt nach Lösung von Zinn und Antimon den getrockneten Rückstand mit Cyankalium, um Arsen nachzuweisen und die Schmelze auf Platin und Gold zu untersuchen.

Schertel.

Auffindung von Zinn in Gegenwart von Antimon von M. M. Pattison Muir (*Chem. News* **45**, 69). Die Sulfide werden mit concentrirter Salzsäure erwärmt und ein Theil der Lösung etwa 10 Minuten mit Kupferspähnen gekocht, wodurch das Zinnchlorid zu Chlorür reducirt wird und durch Quecksilberchlorid nachgewiesen werden kann.

Schertel.

Eine Heberöhre mit Filter zum Abheben von Aether u. s. w. von C. J. H. Warden (*Chem. News* **45**, 69). Der Apparat ist eine Spritzflasche mit Heberöhre, welche an ihrem in die Flüssigkeit tauchenden Ende ein Baumwollenfilter trägt.

Schertel.

Ein Lufthermometer, construirt von O. Pettersson, ausgeführt von F. Müller (*Journ. pr. Chem.* [2], **25**, 102). Die Messung des Luftvolumens geschieht bei dem beschriebenen Instrumente nach Regnault's Principe bei constantem Drucke. Da die Ausdehnung der eingeschlossenen Luft vom äusseren Luftdrucke unbeeinflusst bleibt,

so wird die sehr complicirte Formel Regnaults zur Temperaturberechnung eine höchst einfache. Das Thermometer, dessen Einzelheiten im Originale nachzusehen sind, umfasst die Temperaturen bis 300° und gestattet die Messung von $^1/_{100}$ Grad. Schertel.

Verfahren zum Manipuliren mit Schwefelwasserstoff von G. S. de Capanema (*Zeitschrift anal. Chem.* 20, 519). Der Verfasser bringt die mit Schwefelwasserstoff zu fällenden Lösungen in eine Flasche, welche mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein knieförmig gebogenes Röhrchen, das mit dem Schwefelwasserstoffapparat in Verbindung gebracht wird, durch die andere eine birnförmig aufgeblasene Pipette, die bis auf den Boden des Gefässes herabgedrückt werden kann. Unter häufigem Umschwenken des Gefässes wird das Gas in die Flasche geleitet, bis die Flüssigkeit in der Pipette auf constantem Niveau stehen bleibt. Um den Geruch völlig zu vermeiden, kann man auf die Pipette eine mit in Bleizuckerlösung getränkten Papierschnitzeln gefüllte Röhre aufsetzen. Will.

Beiträge zur Weinanalyse von J. Nessler und M. Barth (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 43—63).

1. Ueber Extraktbestimmung im Wein. Die Extraktbestimmungen werden im Allgemeinen nach zwei verschiedenen Principien ausgeführt, je nachdem man unter Extrakt nur die nicht unzersetzt flüchtigen Bestandtheile, oder den von Wasser, Weingeist und den flüchtigen Säuren befreiten Wein versteht. Darnach trocknet man entweder 5—10 ccm des Weines zunächst im Wasserbad, dann im Luftbad bei 110° oder besser unter der Luftpumpe bis zur Gewichtsconstanz, oder man hält das Glycerin möglichst vollständig im Extrakt, indem man Temperaturen über 100° vermeidet, oder dem Wein Zusätze giebt, welche auch bei 110—115° das Glycerin verhindern, sich zu verflüchtigen (Grete's Verfahren *diese Berichte* XIII, 1171). Das erstere Verfahren scheint aus praktischen Gründen für die Begutachtung eines Weines nicht empfehlenswerth. Ein darnach erhaltenes glycerinfreies Extrakt gestattet keine Unterscheidung eines Naturweines von einem ebensolchen, der einen Glycerinzusatz erhalten hat, wie dieses beim Scheelesiren geschieht, oder eines mit Wasser und Weingeist oder Zuckerwasser verdünnten Weines ohne Glycerin, von einem in dieser Weise gestreckten und nachträglich durch Glycerinzusatz vollmundig gemachten. Grete's Extraktbestimmung, die durch eine Reihe von Versuchen geprüft wurde, erfüllt zwar gut den wissenschaftlichen Zweck, in essigstich-freien Weinen einen möglichst genauen Werth für die absolute Summe aller vorhandenen Extraktivstoffe zu erhalten, würde sich aber in der Praxis ohne gleichzeitige Essigsäure- und

Glycerinbestimmung in vielen Fällen nicht bewähren. Nach ihr wird ein Wein, der einen Essigstich bekommen hat, erheblich extraktreicher gefunden, ausserdem unterscheidet sich das barythaltige Extrakt von 10 ccm eines mit Glycerin versetzten, gestreckten Weines durch nichts von dem eines Naturweines. Für die Glycerinbestimmung dürften aus der Differenz der nach beiden angeführten Methoden erhaltenen Zahlen, wenn gleichzeitig die flüchtige Säure bestimmt wird, brauchbare Resultate erhalten werden. — Die Verfasser verfahren bei Extraktbestimmungen in der Art, dass 50 ccm des auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingeengten Weines bei 100° C. 3 Stunden getrocknet werden. Als Trockenapparat dient dabei ein Kupferblechkasten mit doppelter Wandung. Vergleichende Versuche in einer Luft- und Leuchtgas-Atmosphäre zeigen, dass der Luftzutritt dabei keinen Einfluss auf die Gewichtsmenge des Weinextrakts ausübt. Nach dreistündigem Trocknen zeigen sich bei zwei aufeinanderfolgenden Wägungen nur noch solche Differenzen, wie sie durch die Flüchtigkeit des Glycerins bedingt sind. Enthält ein Wein 1 pCt. Glycerin, so verliert er während des Eindampfens und Trocknens durch die Flüchtigkeit desselben etwa 0.14 pCt. Mit Abnahme des Glyceringehaltes verringert sich dieser Verlust. Weine mit irgend erheblichem Glycerinzusatz geben nach dieser Methode ein weiches, schmierig-klebriges Extrakt, während das Extrakt der Naturweine hart und meist voluminös blasig, oder bei starkem, durch Gährung erzieltem Alkoholgehalt hartteigig, plastisch ist. Bei fast allen völlig normalen Weinen stimmt die Menge des auf diese Weise gefundenen Extraktes mit der nach der Hager'schen Tabelle (*Zeitschr. anal. Chem.* **17**, 502) aus dem specifischen Gewicht ermittelten überein. Enthält der Wein noch unvergohrenen Zucker oder abnorme Mengen Glycerin, so wird die berechnete Extraktmenge höher, resp. niedriger sein, als die wirklich gefundene. Es empfiehlt sich daher, die nach dem Hager'schen Verfahren berechnete Extraktmenge mit der nach obiger Methode bestimmten zu vergleichen. Die Verfasser haben mehrere hundert Extraktbestimmungen in den verschiedensten, zweifellos echten Weinen ausgeführt. Die folgenden Zahlenangaben geben immer die untersten Grenzen der erhaltenen Extraktwerthe, wobei bemerkt wird, dass die absolute Menge des in reinen Naturweinen enthaltenen Extraktes innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken kann. Die in ausgegohrenen Naturweinen vorhandene Extraktmenge steht in gewissem Verhältniss zu der vorhandenen Säure. Sie beträgt nach Abzug der freien Säure bei keinem der untersuchten echten Weine weniger, als 10 ‰. Man wird aber einen höheren Gehalt als 10 ‰ abzüglich der Gesammtsäure verlangen:

1) bei Weinen, welche noch viel unvergohrenen Zucker enthalten;

2) bei Weinen bestimmter Gegenden, welche erfahrungsmässig körperreiche Weine erzeugen;

3) bei Rothweinen. Hier ist die untere Grenze von säurefreiem Extrakt meist 12 ‰. Doch kommt auch ausnahmsweise 10 ‰ als Minimum vor.

Auch aschereiche Weine stehen in ihrem Extraktgehalt über der angegebenen Grenze. Weine von hohem Aschengehalt, die wenig Extrakt geben und deren Asche leicht schmelzbar ist. ohne beim Glühen schwarz zu bleiben, bestehen erfahrungsgemäss zum Theil aus Hefewein. — Das säure- und zuckerfreie Extrakt kann sehr verschieden zusammengesetzt sein. Die durch Gährung erzeugte Glycerinmenge kann zu 7—10 pCt. der erzeugten Alkoholmenge angenommen werden. Reife zuckerreiche Trauben geben viel Glycerin und wenig Pektinstoffe. Die Aschenbestandtheile betragen durchschnittlich etwa 10 pCt. des Gesammtextraktes. Doch kann dieses Verhältniss innerhalb weiter Grenzen schwanken. Die Gesammtmenge der Asche wurde nicht unter 1.4 ‰ gefunden.

2. Ueber eine Modifikation der Neubauer'schen Prüfung von Weinen auf Kartoffelzucker und über das optische Verhalten reiner und gezuckerter Weine (*diese Berichte* VIII, 1285*b*, X, 827 f.*a*, XI, 1833). Kartoffelzucker enthält nach Versuchen der Verfasser auch in seinen besten Sorten 15—18 pCt. unvergährbarer Stoffe von denen je 1 pCt. in 200 mm langer Röhre 1.5° Wild nach rechts dreht. Im Mittel entspricht also 1° Wild Drehung des vergohrenen Weines einem Zusatz von 4 kg Kartoffelzucker auf 1 hl Wein. Bei Gegenwart von noch unvergohrenem Zucker wäre das Resultat in entsprechender Weise zu modificiren (1 pCt. Zucker dreht etwa 1.25° Wild rechts). 1° Wild Drehung von unvergohrenem Kartoffelzucker herrührend, würde einem Gehalt von etwa 800 g chemisch reinem Traubenzucker im hl entsprechen. Schlechtere Sorten Kartoffelzucker enthalten aber auch 26—33 pCt. solcher rechts drehender unvergährbarer Stoffe, welche Fehling'sche Lösung nicht reduciren. — Das von Neubauer beschriebene Verfahren, bei geringer Rechtsdrehung einen normalen von einem kartoffelzuckerhaltigen Wein zu unterscheiden, kann in einem Falle zu Irrthümern führen, wenn der betreffende Wein erhebliche Mengen freier Weinsäure enthält. Während die Aetherfällung bei diesem Verfahren in Wegfall kommen kann, da der Aether aus der wässerig-alkoholischen Flüssigkeit keine auf das polarisirte Licht einen Einfluss ausübenden Substanzen herausnimmt, so ist es wesentlich, die Weinsäure gänzlich abzuscheiden, was leicht durch essigsaures Kali geschehen kann. Darnach könnte das Neubauer'sche Verfahren in folgender Weise modificirt werden: 210 ccm Wein werden unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Kaliumacetatlösung

zum dünnen Syrup eingedampft, mit 90grädigem Alkohol in bekannter Weise behandelt, die filtrirte Lösung unter Zusatz von etwas Wasser und Thierkohle auf etwa 15 ccm eingedampft, filtrirt, ausgewaschen, das Filtrat auf 30 ccm gebracht und polarisirt. Bei einer Drehung von mehr als 0.6° Wild ist der Wein sicher kartoffelzuckerhaltig. Will man die Prüfung auf Kartoffelzucker mit der auf Weinsäure verbinden, so nimmt man die Fällung der Weinsäure nach der Alkoholabscheidung vor, indem man die alkoholische Lösung eindampft, mit Wasser aufnimmt, mit phosphorsäurefreier Thierkohle entfärbt und dem Filtrat essigsauren Kalk zusetzt, wodurch sich bei Gegenwart freier Weinsäure in kurzer Zeit ein Niederschlag von weinsaurem Kalk bildet. Das Filtrat wird auf 30 ccm gebracht und polarisirt. Das Vorhandensein unvergohrenen Rohrzuckers wird durch eine auffallende Rechtsdrehung bei Polarisation des so erhaltenen Filtrats und annähernd entsprechende Linksdrehung nach dem Eindampfen mit etwas Salzsäure erkannt. Vollständig vergohrener Rohrzucker lässt sich mit optischen Mitteln nicht mehr nachweisen. Caramelzusatz übt keinen Einfluss auf das optische Verhalten der Weine.

3. Ueber Chlorbestimmung und Chlorgehalt in Weinen. Die Bestimmung des Chlors im Wein ist zuweilen von Interesse, insofern der Mangel an Aschebestandtheilen bei verlängerten Weinen häufig zu decken versucht wird durch einen Zusatz von Kochsalz oder Verwendung eines an Rückstand reichen Brunnenwassers, das meist viel Chlorverbindungen enthält. Weine mit abnormem Kochsalzgehalt geben eine Asche, die sich nicht so leicht weiss brennt. Eine Chlorbestimmung der Asche giebt den Chlorgehalt des Weines stets zu niedrig. Am zweckmässigsten wendet man eine Modifikation der Volhard'schen Methode an: 40—50 ccm des entfärbten Weines werden mit Salpetersäure ausgesäuert, mit überschüssiger titrirter Silberlösung versetzt und titrirte Rhodankaliumflüssigkeit zugesetzt, bis ein Tropfen in Eisenalaunlösung eine rothe Färbung zeigt. Der normale Gehalt der Weine an Chlor bleibt unter 0.005 pCt., meist unter 0.002 pCt.

4. Ueber Erkennung freier Weinsäure im Wein. Hierzu dient am besten die oben bei dem Neubauer'schen Verfahren erwähnte Fällung der Weinsäure nach Abscheidung des Weinsteins mit Alkohol, in dem eingedampften und mit Wasser wieder aufgenommenen Filtrat (bis zu $^1/_{10}$ Volumen des ursprünglichen Weines) mit etwa $1^1/_2$—2 ccm einer 20 procentigen Lösung von essigsaurem Kalk. Noch 0.01 pCt. freier Weinsäure gab in 2 Stunden deutliche Kryställchen von weinsaurem Kalk. Die Menge der Weinsäure übersteigt nach den Resultaten der Verfasser niemals $^1/_6$ der vorhandenen nicht flüchtigen Säure.

5. Ueber Citronensäurebestimmung im Wein. Diese Säure wird zuweilen übermässig gestreckten Weinen entweder in Substanz

oder, um das Aussehen eines alten Weines hervorzurufen, in Form von Tamarinden zugesetzt. Das zweckmässigste Verfahren zum Nachweis derselben ist folgendes: 100 ccm Wein werden auf 7 ccm eingedampft, nach dem Erkalten mit 80 procentigem Alkohol alles darin Unlösliche abgeschieden, nach einstündigem Stehen filtrirt, der Alkohol verdampft, mit Wasser bis auf 20 ccm versetzt, mit etwas dünner Kalkmilch abgestumpft (bei Rothweinen giebt man etwas Thierkohle zu) und filtrirt. Das noch deutlich saure Filtrat wird mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen des Weines gebracht und etwa 0.5—1 ccm einer kalt gesättigten Lösung von neutralem essigsaurem Blei unter Umschütteln zugesetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Kalkmilch schwach alkalisch gemacht (zur Abscheidung der Phosphorsäure), aus dem Filtrat hiervon durch Ansäuern mit Essigsäure die Weinsäure entfernt, zur Entfernung der Essigsäure eingedampft, mit heissem Wasser aufgenommen und concentrirt, bis der citronensaure Kalk sich abscheidet. Einmal ausgeschieden löst sich derselbe nicht mehr in heissem Wasser. Nach dieser Methode wurden noch 20 mg Citronensäure in 100 ccm Wein deutlich nachgewiesen. Die meisten Naturweine erwiesen sich frei von Citronensäure, einige enthielten Spuren (0.003—0.002 pCt.). wm.

Beiträge zur Chemie des Tabaks von R. Kissling (*Zeitschr. anal. Chem.* **21**, 64). Nach einer eingehenden Besprechung der zur Bestimmung des Nicotins im Tabak empfohlenen Methoden giebt der Verfasser das von ihm angewandte Verfahren und die zur Prüfung desselben durchgeführten Versuche. Der ausführlichen Beschreibung ist Folgendes zu entnehmen: 20 g Tabakpulver werden mit 10 ccm einer verdünnten alkoholischen Natronlösung (6 g NaOH in 40 ccm H_2O mit 60 ccm 95 procentigem Weingeist versetzt) imprägnirt und hierauf in einer Extraktionsröhre (nach Tollens) extrahirt. Nach zwei bis drei Stunden ist der Tabak erschöpft. Der Aether wird behutsam nicht vollständig übergetrieben, der Rückstand mit 50 ccm einer verdünnten Natronlösung (4 NaOH: 1000 ccm Wasser) versetzt und unter Vorsichtsmaassregeln, durch welche ein Uebers pritzen der Flüssigkeit vermieden wird (siehe das Original), der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Nur bei sehr nicotinreichen Tabaken ist es nöthig, mehr als 400 ccm abzudestilliren. Je 100 ccm werden gesondert aufgefangen und mit Schwefelsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator titrirt. — Zum Schluss ist eine Reihe von Nicotinbestimmungen mitgetheilt, welche zeigen, dass der Nicotingehalt vieler Tabaksorten innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt, so dass die vielfach in der Literatur sich findenden Zahlenangaben über den Nicotingehalt einer bestimmten Tabaksorte werthlos sind. Der Nicotingehalt variirt nicht nur nach den verschiedenen Ernten, auch in demselben Jahrgange, in

derselben Packung finden sich erhebliche Unterschiede. Im Allgemeinen sind die trockenen, dünnen Tabaksblätter nicotinarm, die dicken, saftreichen nicotinreich.

Will.

Ueber das Verhalten des chromsauren Bleies bei Verbrennungen und zu Sauerstoff von H. Ritthausen (*Journ. pr. Chem.* 25, 141). Verfasser hält es für unerlässlich, bei Anwendung von Bleichromat gegen Ende der Verbrennung Luft oder Sauerstoff durch das noch glühende Rohr zu leiten, da ohne diese Maassregel der Kohlenstoff selbst durch schmelzendes Bleichromat nicht vollständig verbrannt würde. Verfasser fand für 0.25 g Substanz ein Deficit von 0.36 pCt Kohlenstoff, welches sich in dem Bleichromat durch späteres Ueberleiten von Sauerstoff als Kohlensäure nachweisen liess.

Schotten.

Ueber arsenhaltiges basisches Wismuthnitrat von R. H. Chittenden und S. W. Lambert (*Amer. chem. journ.* 8, 396—402). Bei der gerichtlichen Untersuchung einer Leiche waren in den Eingeweiden 2.38 Grain, in dem Muskel- und Knochengewebe 2.84 Grain arseniger Säure gleichmässig vertheilt, im Magen und Milz Wismuth, 5.38 Grain basischen Wismuthnitrats ($BiNO_4 + H_2O$) entsprechend gefunden worden. Um den Einwand der Vertheidigung: das Arsenik rühre vom Wismuth her, welches die verstorbene Person reichlich als Arznei genossen, zu prüfen, stellten die Verfasser folgende Versuche an: 1. Nachdem constatirt, dass die Bestimmung des Arsens nach der Methode von Chittenden und Donaldson (*diese Berichte* XIV, 373) durch Gegenwart von Wismuth nicht gestört wird (angewandt 0.00303, 0.00303, 0.00277 g Arsenik; gefunden a) ohne Zusatz von Wismuth: 0.00300, 0.0029, 0.00225; b) nach Zusatz von Wismuth: 0.0029, 0.0028, 0.0021 g Arsenik) wurden 14 verschiedene Muster Wismuth geprüft: nur eine erwies sich arsenfrei, die anderen 13 enthielten von 0.00440 bis zu 0.05847 pCt. Arsen, und zwar im Mittel (auf arsenige Säure umgerechnet): 0.01302 pCt. 2. Um festzustellen, ob beim fortgesetzten Genuss arsenhaltigen Wismuthsubnitrats das Arsen sich im Thierkörper anhäuft oder immer wieder abgeschieden wird, fütterte man einen Hund 5 Wochen lang mit Nahrung, welcher steigende Portionen arsenigen Wismuthsubnitrats zugesetzt wurden: letzteres war aus einem 0.01226 pCt. arseniger Säure enthaltenden Wismuth bereitet. Der Hund erhielt täglich 3 Dosen und zwar jede zu 0.0648 g, schliesslich zu 6.48 g; letztere wurden die 3 letzten Wochen hindurch verabreicht. Im Ganzen waren 539 g Subnitrat d. h. 0.06608 g arseniger Säure verfüttert. 24 Stunden nach der letzten Dosis ward der Hund getödtet. Es fanden sich im Magen 0.00036 g, in den grossen Eingeweiden 0.0006, in den kleinen 0.0002 g Arsen; in Leber, Milz, Gehirn, Blut deutlich wahrnehmbare, aber unwägbare Mengen, in Nieren, Herz, Lungen und Muskel (Schenkel) äusserst minimale Spuren Arsen. In Magen und Eingeweiden

beträchtliche Mengen, in Blut und Leber nur Spuren von Wismuth. Hieraus ist zu schliessen, dass der grösste Theil des verabreichten Arsens nicht resorbirt war; denn selbst angenommen, dass Abscheidung und Resorption sich ins Gleichgewicht gesetzt, hätten die Nieren namhafte Mengen Arsenik enthalten müssen (vergleiche Johnson und Chittenden *diese Berichte* XIV, 853). — Die Nichtaufnahme des Arseniks ist im vorliegenden Fall durch seine Verbindungsform bedingt: als arsenige Säure sollte es sich in Wasser lösen; dementgegen gab eine Probe arsenhaltigen Wismuthnitrats (aus einem der erwähnten Wismuthmuster bereitet) an die 70fache Menge heissen Wassers keine Spur Arsen, dagegen an verdünnte Schwefelsäure die Gesammtmenge ab. — Aus den Versuchen ist zu schliessen, dass die untersuchten Wismuthsubnitratproben bei einem wägbaren Gehalt an Arsenik selbiges nicht in leicht resorbirbarer Form enthalten. Gabriel.

Quantitative Scheidung des Harzes von Fetten von Thomas S. Gladding (*Amer. chem. journ.* **3**, 416—419). Die vom Verfasser vorgeschlagene Methode gründet sich auf die Löslichkeit des harzsauren, und die Unlöslichkeit des fettsauren Silbers in Aether. Er verfährt wie folgt: Etwa 0.5 g des harzhaltigen Fettes werden in einer kleinen Flasche mit 20 ccm 95 pCt. Alkohols bis zur Lösung geschüttelt, mit einem Tropfen Phenolphtaleïn und tropfenweis mit alkoholischer Kalilösung versetzt bis zum Eintritt der Alkalität (tiefrothe Färbung): nach Zugabe einiger weiterer Tropfen Alkali wird die Flasche 10 Minuten auf dem Wasserbade bis zur Siedetemperatur des Alkohols erhitzt, um die letzten Spuren des Fettes zu verseifen. Der erkaltete Inhalt des lose verkorkten Fläschchens wird in einem Messcylinder (100 ccm) durch Zusatz von Aether auf 100 ccm verdünnt und einen Augenblick durchgeschüttelt. Dann wird etwa 1 g chemisch reinen neutralen, staubfein gepulverten Silbernitrats zugegeben und nun 10—15 Minuten lang stark geschüttelt, bis sich der flockige Niederschlag von stearin- und ölsaurem Silber zusammengeballt und abgesetzt hat (dem Chlorsilber ähnlich); von der obenauf stehenden Flüssigkeit lässt man 50 ccm (wenn nicht klar durch ein kleines Filter) in einen zweiten Messcylinder laufen, und überzeugt sich durch Zusatz von etwas Silbernitratpulver, dass alle Fettsäuren ausgefällt sind, d. h. dass eine flockige Fällung nicht mehr hervorgerufen wird. Jetzt fügt man 20 ccm einer Mischung von Salzsäure und Wasser (1 : 2) hinzu, schüttelt kräftig, lässt das Chlorsilber sich absetzen, hebt einen aliquoten Theil der überstehenden Flüssigkeit ab und lässt ihn in einer Platinschale auf dem Wasserbade verdunsten: der hinterbleibende Rückstand wird gewogen: er besteht aus dem Harz mit einer Beimengung von Oelsäure, und zwar sind, wie Versuche ergaben, für jede 10 ccm Aether, die zum Ausschütteln der salzsauren Flüssigkeit in Verwendung kamen, 0.00235 g vom Gesammt-

gewicht der in Aether gelösten Substanz als Oelsäure in Abzug zu bringen. Prüfung von reinen oder mit Harz versetzten Fettsäuren aus Seife oder Leinsamenöl gab befriedigende Resultate. Gabriel.

Abscheidung und indirecte Bestimmung von Kali und Natron in Pflanzenaschen, Düngemitteln etc. von Clifford Richardson (*Amer. Chem. Journ.* 3, 422—424). Nur wenn reine Chloride des Kaliums und Natriums vorliegen, liefert die indirekte Analylse brauchbare Resultate. Verfasser verfährt deshalb folgendermaassen: die Asche wird mit Salpetersäure mehrmals eingedampft, dann führt man die entstandenen Nitrate durch Zusatz einiger Gramm Oxalsäure und 1—2maliges Eindampfen auf dem Wasserbade in Oxalate über, und verwandelt diese durch schwaches Glühen in Carbonate. Beim Lösen mit Wasser und Filtriren durch ein kleines Filter bleiben Calciumcarbonat, -sulfat und -phosphat sowie Magnesium als Carbonat grösstentheils zurück, das Filtrat wird mit einem geringen Ueberschuss von Barytlösung aufgekocht und, um die Magnesia völlig abzuscheiden, zur Trockniss gebracht: den Rückstand laugt man mehrmals mit je 5 ccm Wasser aus, giesst durch ein Filter von 7 cm Durchmesser, fügt reines Ammoncarbonat zum Filtrat, dampft zur Trockniss, nimmt mit Wasser auf und filtrirt durch ein kleines Filter in eine gewogene Platinschale. Nach Zusatz von Salzsäure, Eindampfen, schwachrothem Glühen, Lösen in Wasser, Filtration von einem kohligen Rückstand, Eindampfen des Filtrates und Erhitzen auf 130° bleiben die reinen Chloride völlig weiss und geeignet zur Chlorbestimmung zurück. Gabriel.

Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Schmelzpunkte von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Chem. Soc.* 1882, 111—113). Ein dünnes etwa 20 mm langes und 10 mm breites Eisenblech ist mit einem Ausschnitte zur Aufnahme der Thermometerkugel und einer 1.5 mm tiefen, 2 mm im Durchmesser haltenden Vertiefung ausgestattet. Eine dünne Glasröhre, in deren unteres kugelförmig aufgeblasenes Ende ein feiner ausgeplatteter und L-förmig gebogener Platindraht eingeschmolzen ist, dient als Schwimmer. In die Vertiefung des Bleches wird eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz eingeschmolzen, und mit dem eingetauchten Platindraht des Schwimmers erstarren gelassen. Nun wird das Thermometer in die Oeffnung gebracht und das Ganze in ein kleines Becherglas mit Quecksilber gesenkt und langsam erwärmt. Sobald der Schmelzpunkt erreicht ist, steigt der freigewordene Schwimmer in die Höhe. Schertel.

Volumetrische Bestimmung von Antimon neben Zinn von E. F. Herroun (*Chem. News* 45, 101). Die Eigenschaft des Antimonpentachlorids durch Jodwasserstoff unter Freiwerden von Jod zu Antimontrichlorid reducirt zu werden, wird als Grundlage der Methode empfohlen; Belege werden jedoch nicht mitgetheilt. Schertel.

185. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Jules Buffet in Paris. Concentrirung und Krystallisation von Sodalösungen. (Engl. P. 1527 vom 7. April 1881.) Die Concentration der Sodalaugen wird durch Verdampfen im luftverdünnten Raum bewirkt. Die schwachen Laugen von 16 bis 20° B. werden nach der Reinigung in geschlossenen Gefässen einer solchen Druckverminderung ausgesetzt, dass die Verdampfung bei einer Temperatur von etwa 50° vor sich geht. Wenn die Lauge bis auf 36° B. concentrirt ist, so wird sie zur Krystallisation abgelassen. Kaustische Laugen werden von 28 bis auf 33° B. concentrirt, bei welcher Dichtigkeit noch kein Carbonat sich ausscheidet. Sie kommen dann in Verdampfgefässe, die nach unten gerichtete Ausbuchtungen besitzen, in denen die Sodakrystalle sich absetzen und aus denen diese von Zeit zu Zeit durch Oeffnungen entfernt werden. — Der continuirlich wirkende Concentrirapparat besteht aus vier Gefässen, ähnlich wie die Vacuumapparate in der Zuckerindustrie. Die beiden ersten dienen abwechselnd zur Aufnahme der Lösungen, welche dann abwechselnd in die beiden mit Sammelkästen für die Soda versehenen Vacuumgefässe kommen. Die Gefässe bestehen aus Eisen.

James Hargreaves und Thomas Robinson in Widnes, Neuerungen in der Herstellung von schwefelsaurem Natron und Kali und in hierzu verwendeten Apparaten. (D. P. 17409 vom 4. Juni 1881.) Die aus dem Röstofen kommende schweflige Säure muss eine Art Filter passiren, das aus Kammern besteht, welche mit Eisenoxyd oder Kupferoxyd (geröstetem Kies) gefüllt sind. Wenn die Temperatur der Zersetzungsräume, in welchen die Umwandlung von Natriumchlorid in Sulfat nach dem Hargreaves-Robinson-Verfahren vor sich geht, zu tief gesunken ist, so kann man mittelst folgenden Apparats dieselbe steigern. Auf den Decken der Zersetzungskammern befinden sich tragbare Oefen, in welchen Gas verbrannt wird. Den heissen Verbrennungsgasen wird der Weg in ein Rohr gegeben, in welchem sie den die Zersetzungskammern durchströmenden Gasen begegnen und sich mit diesen mischen, so dass auf diese Weise die Temperatur der Kammern erhöht wird. — Ferner ist über und zwischen den Zersetzungskammern oberhalb des Canals für die Salzsäure ein Trockenapparat für die Chloride angebracht, durch welchen die letzteren auf einem endlosen Band gezogen werden und der besonders geheizt wird. — Zersetzungskammern (-Cylinder) von grösserem Durchmesser werden aus Segmenten zusammengesetzt, welche durch schwalbenschwanzförmige Keile zusammengehalten werden.

— Grössere Zersetzungskammern verbrauchen weniger Brennmaterial; das Fortschaffen des fertigen Salzes ist aber schwieriger. Deshalb sind Zugänge für Karren u. s. w. durch Nischen im Ofenmauerwerk bis an die Entleerungsöffnungen angebracht. Oder aus den Böden der Zersetzungskammern münden Entleerungscanäle in Sammelräume. — Die Umfassungsmauern der Zersetzungskammern sind mit Hohlräumen versehen, die mit Gyps, einem sehr schlechten Wärmeleiter, angefüllt werden.

John Hargreaves und Thom. Robinson in Widnes. Behandlung von Antimonerzen. (Engl. P. 1584 vom 12. April 1881.) Das feingepulverte Erz wird mit (event. arsenfreier) Salzsäure von mindestens 1.06 Volumen Gewicht erhitzt. Dabei entwickelt sich Schwefelwasserstoff aus den Schwefelerzen. Die Lösung von Antimonchlorid wird abgezogen und die überschüssige Salzsäure darin wird mit Kalk oder Magnesia neutralisirt. Dann wird aus der erwärmten Lösung das Antimon durch metallisches Eisen oder Zink gefällt. Der Niederschlag wird mit einer Lösung von Antimonchlorid, Salzsäure und Wasser successive gewaschen und dann mit Kali und Kohle im Tiegel geschmolzen. — Der Schwefelwasserstoff wird erst durch Scrubber oder Condenser geleitet, wo mitgerissenes Antimonchlorid und Salzsäure zurückgehalten werden, dann in Kammern mit Eisenoxyd in Berührung gebracht; oder das Gas wird, zu schwefliger Säure verbrannt, in dem Hargreaves-Robinson-Sodaprocess benutzt. — Die Salzsäure wird aus der Eisenchloridlösung wiedergewonnen, indem das zur Trockne gebrachte Eisenchlorid im Luft- und Wasserdampfstrom geglüht wird.

H. H. Vivian in Swansea. Bronze. (Engl. P. 3308 vom 28. Juli 1881.) Den gewöhnlichen Materialien wird noch Antimon zugesetzt. Eine Mischung ist: 93.81 Kupfer, 5.95 Zinn, 0.24 Antimon. Für ein Lagermetall wird angegeben: 83 Kupfer, 15.5 Zinn, 1.5 Antimon.

A. J. Mahu in Paris. Verfahren, Pflanzenstoffen einen Metallüberzug zu geben. (Engl. P. 3311 vom 29. Juli 1881.) Die Gegenstände aus Pflanzenstoffen werden mit einem wässrigen Extract von Leinsamen getränkt, dann mit Silbernitrat und Schwefelwasserstoff behandelt, und schliesslich auf galvanischem Wege mit Metall überzogen.

Eduard Thomas und Otto Nikolaus Witt in Mülhausen, Elsass. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs. (D. P. 17340 vom 20. April 1881; Engl. P. 1487 vom 5. April 1881.)

Der Farbstoff wird aus dem Indulin (Nigrosin u. s. w.) erzeugt. Die Indulinbase $C_{18}H_{15}N_3$ wird durch Erhitzen von Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin dargestellt. Jenes wird durch molekulare Umlagerung aus Diazoamidobenzol erhalten, wobei Anilin als Lösungsmittel dient. Die Masse wird gleich weiter erhitzt, wobei sie unter Ammoniakabspaltung in Indulin übergeht. — Durch Erhitzen von salzsaurem Indulin (100 Gwth.) mit salzsaurem Anilin (45 Gwth.) und Anilin (200 Gwth.) auf 160—170° wird ein blauer Farbstoff erhalten. Die Schmelze wird mit Alkohol gewaschen. Feine messingfarbene Krystalle der Farbstoffe werden abfiltrirt. — Anstatt fertiges Indulin zu nehmen, kann man, vom Diazoamidobenzol ausgehend, den Farbstoff in einer Operation darstellen, wobei zweckmässig etwas salzsaures Anilin zugesetzt wird. — Der Farbstoff ist in Alkohol völlig unlöslich; das Natriumsalz seiner Sulfosäure ist wasserlöslich. Er giebt eine grünblaue Nuance. Seine Zusammensetzung ist $C_{36}H_{27}N_5 . HCl$.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a./Rh. Verfahren zur Ueberführung von Alizarinblau in eine lösliche Verbindung und zur Anwendung derselben zum Drucken und Färben. (D. P. 17695 vom 14. August 1881.) Das Alizarinblau des Handels wird mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit zusammengerührt. Nach 8- bis 14tägigem Stehen filtrirt man. Im Rückstand bleibt unverändertes Alizarinblau. Aus der Lösung kann man durch Verdampfen bei niedriger Temperatur oder durch Aussalzen die neue Verbindung in fester Form gewinnen. Die braunrothe Lösung derselben scheidet auf Zusatz von starken Säuren oder von Soda, oder beim Erwärmen auf 70° Alizarinblau ab. Die Auflösung kann aber mit Essigsäure, Weinsäure und deren Kalk-, Magnesia- und Chromsalzen versetzt werden, ohne dass bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzung oder Lackbildung eintritt. Man kann daher die Mischung in Lösung der Textilfaser zuführen und dann das Alizarinblau durch Dämpfen bei 70 bis 100° fixiren.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a./Rh. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäure. (D. P. 17467 vom 14. August 1880.) Dies Patent betrifft die Darstellung der Zimmtsäure aus Benzalchlorid mit Hülfe von Natriumacetat:

$$C_6H_5 . CHCl_2 + 2CH_3 . COONa = C_6H_5 . CH = CH . COOH + 2NaCl + CH_3 . COOH.$$

Die Patentansprüche beziehen sich auf das Erhitzen des wasserfreien Natriumacetats mit Benzalchlorid, Benzalbromid und Benzalchlorobromid, ferner auf die Darstellung gechlorter, gebromter und

nitrirter Zimmtsäure aus den entsprechenden Substitutionsprodukten des Benzalchlorids u. s. w. bei Temperaturen von 180 bis 200°.

J. Knowles in Manchester. Farbbeize für Textilstoffe. (Engl. P. 3262 vom 26. Juli 1881.) Der Erfinder beansprucht die Anwendung von Eisenoxydul-Ammoniumsulfat als Beizmittel.

J. H. Chaudet in Paris. Reinigung von Oelen. (Engl. P. 3281 vom 26. Juli 1881.) Das Oel wird in einem Kessel mit 2 bis 3 pCt. Natriumbisulfit auf 25 bis 35° erwärmt. Die Mischung wird gerührt bis alle schweflige Säure entfernt ist.

W. G. Forster in London. Neuerungen in der Fabrikation von Natriumacetat. (Engl P. 1424 vom 31. März 1881.) Das unreine aus Holzessig erhaltene Calciumacetat wird mit Salzsäure zersetzt. Der Lösung wird Spiritus, Holzgeist oder Fuselöl zugesetzt. Bei der Destillation erhält man die Aether der Essigsäure und der übrigen verunreinigenden Fettsäuren. Dieselben werden durch Fraktionirung getrennt. Der Essigäther wird dann mit Kalk oder Natron verseift, der Alkohol wiedergewonnen. Der essigsaure Kalk wird mit Natriumsulfat oder -carbonat gemischt und geschmolzen. Die wässrige Lösung liefert dann nach dem Filtriren reines Natriumacetat.

J. B. M. P. Closson in Paris. Fabrikation von Zucker. (Engl. P. 1470 vom 4. April 1881.) Aus der zuckerhaltigen Flüssigkeit, Melasse u. s. w. wird Kalksaccharat gebildet. Dann werden der Lösung für je 171 Theile Zucker 105 Theile Chlorbarium zugesetzt. Der gefällte Zuckerbaryt wird wie gewöhnlich behandelt. Das dabei erhaltene Bariumcarbonat wird durch Salzsäure wieder in Chlorid umgewandelt. Die einzige Ausgabe ist also die für die Salzsäure. Auch die analoge Verwendung von Chlorstrontium ist beansprucht.

John Deucker in Manchester. Bereitung von Nitrobenzol. (Engl. P. 1639 vom 14. April 1881.) Der Erfinder wendet ein Gemisch von 4 Theilen Schwefelsäure und 3 Theilen Salpetersäure an; 1 Theil dieses Gemisches wird zu 4 Theilen Benzol gegeben. Es ist weder die Concentration der Säuren angegeben, noch bietet die weitere Behandlung irgend etwas Neues.

Kaspar v. Kordig in St. Petersburg. Verfahren zur Herstellung eines neuen Brennstoffs, genannt »Kordigene«. (D. P. 17219 vom 17. November 1880.) Das Verfahren zur Herstellung eines zur Heizung oder Beleuchtung verwendbaren Brennstoffes besteht darin, dass Petroleum- oder Theerkohlenwasserstoffe von 0.6 bis 0.75 spec. Gew. mit 1 bis 5 pCt. Essigäther, ½ bis 3 pCt. eventuell in Glycerin gelöstem Schwefeläther und ½ pCt. parfümirtem Alkohol gemischt werden.

A. Berland in St. Petersburg. Erzeugung von Leuchtgas. (Engl. P. 3234 vom 23. Juli 1881.) In einen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Behälter kann ein Cylinder mit Zink oder Eisen getaucht werden. Das entwickelte Wasserstoffgas kommt in Berührung mit einem Docht, der mit Petroleum gespeist ist, und wird carburirt.

Nächste Sitzung: Montag, 24. April 1882 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 24. April 1882.

Vorsitzender: Hr. Ferd. Tiemann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst Hrn. G. de Laire aus Paris als in der Sitzung anwesendes auswärtiges Mitglied.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Iwan Tschelzoff, Kronstadt;
Hans Bosshard, Zürich;
T. Takamatsu, Berlin;
Ernest Chuard, Charles Kraemer, } Lausanne;
Albert Ehrlich, Berlin;
Heinrich Engelhardt, Mülhausen i./E.;
Dr. Rudolf Knietsch, Basel;
Dr. Albert Fèvre, Paris;
J. J. Hummel, Leeds.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ed. Just, Fabrikbesitzer, Elberfeld (durch H. Hassencamp und G. Auerbach);
U. K. Dutt, 34 Montpelier Street, London (durch F. R. Japp und P. J. Frankland);
Charles E. Kidd, Lime Hey, Farnworth, Widnes, Lancashire (durch George Tate und H. Morris);
Dr. H. Werner, Fabrikdirigent in Kastrup bei Kopenhagen (durch O. Güssefeld und H. Gilbert);
Dr. Fred. B. Power, Prof. d. anal. Chemie am Philadelphia College of Pharmacy (durch John M. Maisch und S. P. Sadtler);
Prof. Dr. Faustino Lugli, Urbino (durch L. Ciamician und H. Dennstedt).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

25. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Band IV. Lfrg. 2. (Verf.)
85. Naturen, Maanedsskrift. 1882. No. 4. (Redaction.)
392. Bell, James. Die Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel. Uebersetzt von Carl Mirus. I. Band. (Thee, Caffee, Kakao, Zucker etc.) Berlin 1882. (Vom Uebersetzer.)
888. Grubenmann, U. Ein Beitrag zur Kenntniss des Bessemer-Processes. Sep.-Abdr. (Verf.)
1285. Chassaniol. Sur l'altération du sang dans la fièvre jaune. Brest 1882.
1286. —. Quelques réflexions à propros du traitement de la fièvre jaune. Brest 1882. (Verf.)
1287. Gross, Th. Ueber Selen und Schwefel.
1288. Lassberg, Max. Beiträge zur Kenntniss des α-Dinitrochlorbenzols. Inaug.-Diss. (Freiburg.) Berlin (1882). (Verf.)
1289. Morley, Edw. M. Method of accurate and rapid analysis of air.
1290. —. Remarks on tables for the reduction to zero of the measured volumes of gas. — A most convenient form for a thermometer used in gas analysis. — Remarks on Jolly's apparatus for determining the amount of oxygen in the air. — Some points in the construction of an apparatus for the accurate analysis of gas. — Numerical results for the mean ratio of oxygen to the sum of oxygen and nitrogen in atmospheric air. — Some conclusions as to the cause of the frequent fluctuations in the ratio of oxygen to nitrogen in the air at different times.
1291. —. On a possible cause of the variation in the amount of oxygen in the air. — On Jolly's Hypothesis as to the cause of the variations in the proportion of oxygen in the atmosphere. Sep.-Abdr. (Verf.)
1292. Rüdorff, Fr. Ueber die Leistung der gebräuchlichsten Gasbrenner. Sep.-Abdr. (Verf.)
1293. Oudemans, A. C. jr. Sur la densité et le coefficient de dilatation de la diéthylamine. Sep.-Abdr. (Verf.)
1294. Warder, R. B. Evidence of the atomic motion within liquid moleculs as based upon thee speed of chemical action.
1295. —. The speed of saponification of ethylacetate.
1296. —. A suggestion for surface drainage in Cincinati. — The sticking of the telegraph key. The antiseptic called »Ozone«.
1297. —. Agricultural education in Bavaria. Sep.-Abdr. (Verf.)

Vom American institute of mining engineers.

1298. Proceedings of the annual meeting in Washington, D. C. Febr. 21, 1882.
1299. Iron and steel considered as structural materials.
1300. Blake, William P. The geology and veins of Tombstone, Arizona.
1301. Bachman, F. E. Phosphorus determinations in pig iron and steel.
1302. Ward, Willard P. Notes on the behavior of manganese to carbon.
1303. Firmstone, Frank. Notes on the large blasts at the Glendon limestone quarry.

1304. Sillimann, J. M. Instruction for projecting drawing.
1305. Harden, O. B. Topographical and geological modelling.
1306. Mell, P. H. The southern soapstones, Kaolin, and fireclays, and their uses.
1307. Brauner, B. Contributions to the chemistry of rare earth-metals.
1308. —. Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle. Sep.-Abdr. (Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

186. A. W. Hofmann: Ueber die Darstellung der Amide einbasischer Säuren der aliphatischen Reihe.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXV; vorgetr. vom Verfasser.)

Im Laufe der Untersuchungen über die Umbildung der Amide durch Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung, welche der Gesellschaft bereits[1]) vorliegen, habe ich mich wiederholt auch mit der Darstellung der Glieder dieser Gruppe, zunächst allerdings nur der Amide der einbasischen aliphatischen Säuren, beschäftigt, und es scheint angebracht, einige Erfahrungen, welche bei diesen Versuchen gesammelt wurden, mitzutheilen. Ich habe bei dieser Gelegenheit auch die unliebsam zerstreuten Arbeiten über diese Körpergruppe durchgesehen und glaube späteren Bearbeitern dieser Verbindungen einen Dienst zu erweisen, indem ich einige Literaturnachweise anfüge.

Es waren vorzugsweise drei Darstellungsmethoden gegeben, welche für die Gewinnung grösserer Mengen von Amiden in Betracht kommen konnten: nämlich Destillation der Ammoniaksalze, Behandlung der Aether mit Ammoniak, endlich Einwirkung von Ammoniakgas oder Ammoniumcarbonat auf die Säurechloride.

Die erste der oben genannten Methoden verdanken wir Dumas[2]), welcher sie schon vor mehr als einem halben Jahrhunderte bei der Darstellung des Oxamids in Anwendung brachte; die zweite rührt von Liebig[3]) her, welcher nachwies, dass der durch Einwirkung von

[1]) Hofmann, diese Berichte XIV, 2725; XV, 407, 752 und 762.
[2]) Dumas, Ann. chim. phys. [2] XLIV, 142.
[3]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. IX., 129.

Ammoniak auf Oxalsäureäther entstehende, zuerst von Bauhof beobachtete Körper identisch ist mit dem durch Destillation des Ammoniumoxalats gebildeten. Beide Methoden sind auch für die Darstellung der Amide einbasischer Säuren vielfach verwerthet worden. Das dritte Verfahren ist von Liebig und Wöhler[1]) zum ersten Male bei der Darstellung eines aromatischen Amids, des Benzamids aus Benzoylchlorid, in Anwendung gebracht worden; es ist aber für die Darstellung aliphatischer Amide in gleicher Weise anwendbar.

Handelt es sich darum, eine Säure schnell in ihr Amid zu verwandeln, so wird es sich kaum empfehlen, den letztgenannten Weg einzuschlagen, da man sie in erster Linie in das entsprechende Chlorid verwandeln muss, eine Operation, die einen Verlust an Zeit und Material bedingt. Ueberdies ist auch die Scheidung des gedachten Amids von dem gleichzeitig gebildeten Salmiak, zumal in den niederen Reihen, keineswegs ganz einfach, von der Möglichkeit, nebenbei auch secundäre Amide zu erzeugen, nicht zu sprechen. (Vergl. S. 981.)

In den meisten Fällen hat man daher auch die Amide entweder aus den Aethern oder durch Destillation der Ammoniumsalze dargestellt[2]).

Was zunächst die Ueberführung der Aether in die Säureamide anlangt, so gelingt diese sehr leicht, wenn es sich um die Umwandlung von Aethern handelt, welche, wie Ameisensäureäther oder Essigäther, in Wasser ziemlich löslich sind. Hat man eine Mischung von Ameisensäureäther oder Essigsäureäther mit wässeriger Ammoniakflüssigkeit einige Tage stehen lassen, so ist in der Regel der Aether verschwunden, und die Flüssigkeit enthält nunmehr reichliche Mengen von Amid (Formamid, Acetamid.) Allein man würde sich täuschen, wollte man annehmen, dass eine der angewendeten Menge Aether entsprechende Quantität Amid erhalten werde. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur geht ein erheblicher Theil des Aethers in Alkohol und Ammoniaksalz über, wodurch die Ausbeute geschmälert wird. Nach Mittheilungen des Hrn. Dr. Bannow beträgt die Ausbeute an Acetamid (selbst beim Arbeiten im Grossen) in der Regel nicht viel mehr als 70 pCt. der theoretischen. Viel ungünstiger gestalten sich die Verhältnisse bei den in Wasser schwer- oder unlöslichen Aethern. Diese werden bei gewöhnlicher Temperatur selbst von starkem Ammoniak

---

[1]) Liebig und Wöhler, Ann. Chem. Pharm. III, 262.

[2]) Letts (diese Berichte V, 669) hat neuerdings gezeigt, dass man die aliphatischen Amide auch durch Destillation der Säuren mit Schwefelcyankalium erhalten kann. Diese Methode bietet den Vortheil, dass sie direct von der Säure ausgeht, allein die Ausbeuten sind nach den Angaben des genannten Forschers, die ich bestätigen kann, verhältnissmässig geringe, — etwa 30 pCt. der theoretischen, — so dass von Versuchen, mit dieser Methode zu arbeiten, alsbald Abstand genommen werden musste.

nur äusserst langsam angegriffen. Ich habe Buttersäure- und Valeriansäureäthyläther monatelang mit starker Ammoniakflüssigkeit zusammenstehen lassen, ohne dass sich mehr als ein geringfügiger Bruchtheil des Aethers gelöst hätte. Selbst als mein Freund Dr. W. Siemens die Güte hatte, die Gefässe, welche die Mischungen enthielten, an den Balancier einer seiner Dampfmaschinen befestigen zu lassen, so dass sie wochenlang durchgeschüttelt wurden, liessen sich keine befriedigenderen Resultate erzielen. Ebenso wenig gelang es, die Amidbildung durch Auflösung der Aether in alkoholischem Ammoniak zu beschleunigen. Digerirt man die Aether mit wässerigem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 100° oder besser bei 150°, so erfolgt die Bildung der Amide in kürzerer Zeit, aber nicht, ohne dass ganz unverhältnissmässige Quantitäten von Ammoniaksalzen als Nebenproduct entständen. Durch Zusatz von Alkohol bei der Digestion erleidet die Ausbeute noch eine weitere Verringerung.

Lässt aber die Darstellung des Amids durch Behandlung der Aether mit Ammoniak noch Manches zu wünschen übrig, so sind die Ausbeuten, welche man bei der Destillation der Ammoniaksalze erhält, noch weniger befriedigend. Versuche über die Darstellung des Acetamids nach dieser Methode sind von Kündig[1]) veröffentlicht worden. Er giebt an, im günstigsten Falle, wenn mit Ammoniakgas gesättigter Eisessig angewendet wurde, etwas über 25 pCt. der theoretischen Ausbeute an Acetamid erhalten zu haben. Bei allen diesen Destillationen entweichen am Anfange der Operation Ströme von Ammoniak, welche natürlich für die Amidbildung verloren gehen. Petersen[2]), welcher auf den Rath Bunsen's den Versuch in der Weise modificirte, dass er äquivalente Mengen geschmolzenen Natriumacetats und Salmiaks mit einander destillirte, theilt mit, dass man auf diese Weise leicht und vortheilhaft Acetamid gewinnen könne, giebt aber über den Procentsatz der Ausbeute Näheres nicht an. Bei einer Wiederholung dieses Versuchs wurde allerdings direct vollkommen reines Acetamid erhalten, allein auch in diesem Falle ging eine grosse Menge von Ammoniak verloren, und es wurden schliesslich nicht mehr als 20 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen.

Angesichts dieser unbefriedigenden Ausbeuten sind mannichfache Anläufe gemacht worden, eine ergiebigere Darstellungsweise aufzufinden, und es hat sich schliesslich herausgestellt, dass nach diesem Verfahren sehr erwünschte Resultate erzielt werden, wenn man auf die trocknen Ammoniaksalze, statt sie alsbald zu destilliren, fünf bis sechs Stunden unter Druck eine Temperatur von circa 230° einwirken lässt. Die Röhren enthalten nach der Digestion eine wässrige Lösung

---

[1]) Kündig, Ann. Chem. Pharm. CV, 277.
[2]) Petersen, Ann. Chem. Pharm. CVII, 331.

des Ammoniaksalzes neben einer reichlichen Menge des Amids, welche in günstigem Falle zwischen 80 und 85 pCt. der theoretischen Ausbeute schwankt. Beim Arbeiten in den niederen Reihen erhält man das Amid durch Destillation im reinen Zustande. In den höheren Reihen genügt es in der Regel, die gebildete Krystallmasse des Amids von dem ungleich löslicheren Ammoniaksalze durch Absaugen zu trennen.

Ich lasse nun kurz einige Notizen über die nach diesem Verfahren gewonnenen Amide folgen.

Formamid wurde zuerst von mir selbst[1]) durch Digestion einer Lösung von Ammoniak in Ameisensäureäther bei 100° gewonnen. In der Folge habe ich es öfter durch Einleiten von Ammoniak in Ameisensäureäther, Stehenlassen der Mischung und öfter wiederholtes Einleiten von Gas dargestellt. Ein Theil des Aethers erleidet aber hierbei eine andere Umbildung. Immerhin können auf diese Weise über 70 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen werden. Später hat Behrend[2]) das Formamid auch bei der Destillation von ameisensaurem Ammoniak in Gegenwart von Harnstoff erhalten; endlich hat Lorin[3]) gezeigt, dass es sich auch bei Abwesenheit von Harnstoff sowohl aus dem ameisensauren als auch aus dem oxalsauren Salze bildet. Weder der eine noch der andere Forscher hat die Ausbeute angegeben, welche er erzielt hat.

Als man 100 Gewichtstheile krystallisirten, ameisensauren Ammoniaks fünf Stunden lang auf 230° erhitzt hatte, wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche 80 Gewichtstheile eines zwischen 190 und 215° siedenden Destillats lieferte. Bei der Rectification wurden aus diesen 80 Gew. Th. 55 Gew. Th. zwischen 200 und 212° siedenden Formamids gewonnen. Ausbeute 71 pCt. der theoretischen, also ungefähr ebensoviel als durch Behandlung des Aethers mit Ammoniak.

Acetamid, zuerst von Dumas, Malaguti und Leblanc[4]) durch Digestion von Essigäther und wässrigem Ammoniak dargestellt, ist wohl trotz der bereits erwähnten Vorschläge von Kündig und Petersen bisher fast ausschliesslich nach dem genannten Verfahren gewonnen worden. Sehr erhebliche Mengen von Acetamid, welche wir, Hr. Buckton und ich, bei unserer Arbeit über die Disulfometholsäure verbrauchten, hatten wir ausschliesslich durch Digestion von Essigäther mit Ammoniak in einem eisernen Autoclaven dargestellt[5]).

Neuerdings habe ich das Acetamid mehrfach nach dem abgeänderten Verfahren aus Ammoniumacetat bereitet. Bei Anwendung von

---

[1]) Hofmann, J. Chem. Soc. [2] I, 72.
[2]) Behrend, Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 335.
[3]) Lorin, Compt. rend. LIX, 51.
[4]) Dumas, Malaguti, Leblanc, Compt. rend. XXV, 657.
[5]) Buckton und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. C, 135.

essigsaurem Ammoniak (durch Sättigung von Eisessig mit Ammoniak und Vollendung der Neutralisation mit starker Ammoniakflüssigkeit bereitet) wurden 85.7 pCt. der theoretischen Ausbeute (auf die Menge des angewendeten Eisessigs berechnet) erhalten. Als aequivalente Mengen von geschmolzenem Natriumacetat und Salmiak digerirt wurden, betrug die Ausbeute nur circa 77 pCt.

Die Krystalle des auf diese Weise gewonnenen Acetamids zeigten *nach dem Pressen* den Schmelzpunkt 82°[1]). Leider lässt sich diese Operation nicht, wie die Digestion des Aethers mit Ammoniakflüssigkeit, in eisernen Autoclaven ausführen, da dieselben stark angegriffen werden. Man wird daher wohl in Zukunft das Acetamid wie bisher durch Behandlung des Aethers mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur am bequemsten gewinnen.

Propionamid. Zuerst von Dumas, Malaguti und Leblanc gelegentlich der bereits citirten Arbeit aus dem Aether gewonnen, ist dieser Körper neuerdings auch wieder von Sestini[2]) nach demselben Verfahren dargestellt worden. Das so erhaltene Propionamid schmilzt bei 75—76°. Die Verbindung bildet sich leicht beim Erhitzen des Ammoniaksalzes unter Druck. Die Ausbeute betrug indessen bei einem allerdings in kleinem Maassstabe angestellten Versuche nur 55 pCt. der theoretischen, (auf die angewendete Menge reiner Propionsäure berechnet). Diese Ausbeute ist aber immerhin noch mehr als doppelt so gross, als die aus dem Aether erhaltene, welche selbst beim Arbeiten im Grossen kaum über 20 pCt. betrug. Das durch Digestion des Ammoniaksalzes gewonnene reine Propionamid zeigte den Schmelzpunkt 77°.

Butyramide. Das *Isobutyramid* ist von Münch[3]) aus dem isobuttersauren Isobutyl, sowie von Letts[4]) durch Destillation von Isobuttersäure mit Schwefelcyankalium dargestellt worden. Letzterer giebt den Schmelzpunkt zu 100—102°, ersterer den Schmelzpunkt des krystallisirten zu 124°, des sublimirten (vielleicht etwas Nitril enthaltenden) zu 122° an.

Ehe das Digestionsverfahren aufgefunden worden war, hatte man versucht, das Butyramid durch Einwirkung von Isobutyrylchorid mit Ammoniak zu bereiten. Diese Methode ist indessen nicht empfehlenswerth, da sie zur Bildung von

Diisobutyramid Veranlassung giebt. Letztere Verbindung, welche, soviel mir bekannt, noch nicht beobachtet worden ist, lässt sich mit Leichtigkeit von dem Isobutyramid durch Wasser trennen, in welchem

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2729.
[2]) Sestini, diese Berichte VII, 1372.
[3]) Münch, diese Berichte IV, 414.
[4]) Letts, diese Berichte V, 672.

sich dieses reichlich löst, während das secundäre Amid unlöslich ist. Das Diisobutyramid ist dagegen in siedendem Alkohol löslich, aus dem es beim Erkalten in langen glänzenden Nadeln anschiesst, welche bei 174° schmelzen. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

Der Formel

$$C_8H_{15}NO_2 = (C_4H_7O)_2NH$$

entsprechen folgende Werthe:

		Theorie	Versuch	
C_8	96	61.13	61.62	—
H_{15}	15	9.56	10.06	—
N	14	8.92	—	9.71
O_2	32	20.39	—	—
	157	100.00.		

Das Diisobutyramid besitzt eine Sublimationsfähigkeit, wie ich sie noch bei keiner Substanz beobachtet habe. Es fängt schon unter 100° an, sich langsam zu verflüchtigen. Beim stärkeren Einwirken der Wärme erheben sich aus der schmelzenden Masse spinnwebartige Gebilde, die sich bald loslösen und, der *lana philosophica* nicht unähnlich, in der Luft auffliegen. Rasch destillirt, spaltet sich das Diisobutyramid in Isobuttersäure und Butyronitril:

$$(C_4H_7O)_2NH = C_4H_7OOH + C_4H_7N.$$

Eine ganz vortreffliche Ausbeute von Isobutyramid, über 90 pCt. der theoretischen, wurde bei der Digestion von trockenem isobuttersauren Ammoniak erhalten. Die so gewonnenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 128—129°.

Butyramid (*normales*) ist zuerst von Chancel[1]) durch 10 tägige Digestion von buttersaurem Aethyläther mit Ammoniak dargestellt worden. Der genannte Forscher giebt den Schmelzpunkt zu 115° an. Von genau demselben Schmelzpunkte wurde es gewonnen, als buttersaures Ammoniak (durch Sättigung von Gährungsbuttersäure mit Ammoniak erhalten) unter Druck digerirt wurde. Die Ausbeute betrug 75 pCt. der theoretischen (auf das angewendete Buttersäurehydrat berechnet).

Valeramid ist zuerst von mir[2]), später von Dumas, Malaguti und Leblanc, endlich von Dessaignes und Chautard[3]), und zwar stets durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aether, gewonnen worden. Alle Beobachter weisen auf die lange Zeit hin, welche zu seiner Bildung erforderlich ist. Später hat es Letts[4]) durch Destillation von Valerian-

---

[1]) Chancel, Compt. rend. XVIII, 849.
[2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXV, 56.
[3]) Dessaignes und Chautard, Journ. d. Pharm. [3] XIII, 244.
[4]) Letts, loc. cit. supra.

säure mit Schwefelcyankalium dargestellt, in welchem Falle es neben Valeronitril erscheint. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Amids liegt nach Letts bei 126—128°. Durch Digestion von valeriansaurem Ammoniak wurden 77 pCt. der theoretischen Ausbeute (auf die Menge des angewendeten Valeriansäurehydrats berechnet) an reinem Valeramid vom Schmelzpunkte 126° erhalten.

Alle diese Angaben beziehen sich auf die durch Oxydation des Fuselöls erhaltene Säure.

Capronamide. Diese Körper sind bisher kaum studirt worden. Ich finde nur eine Notiz, nach welcher L. Henry [1]) ein Capronamid in Händen gehabt hat. Es war durch die Einwirkung des Säurechlorids auf Ammoniumcarbonat erhalten worden. Die angewendete Säure war wahrscheinlich die aus dem Amylcyanid entstehende.

Ich habe das Amid sowohl der normalen Capronsäure (Gährungscapronsäure) als auch der Isocapronsäure (Isobutylessigsäure) durch Digestion der Ammoniaksalze dargestellt.

Capronamid (normales). Blättrige, krystallinische Masse, in kaltem Wasser schwer löslich, aus heissem Wasser krystallisirbar, in Alkohol leicht löslich. Schmelzpunkt 120°. Ausbeute 70 pCt. der theoretischen, auf die Menge des angewendeten Hydrats berechnet.

Isocapronamid. Krystallinische Masse, der vorher beschriebenen sehr ähnlich. Schmelzpunkt 100°. Ausbeute 63 pCt. der theoretischen (auf die Menge des angewendeten Hydrats berechnet).

Oenanthylamid zuerst von Chiozza [2]) und Malerba beschrieben, welche es durch die Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid der Oenanthylsäure gewannen. Sie geben den Schmelzpunkt des in Blättern krystallisirenden Amids zu 95.2°. Denselben Schmelzpunkt zeigt das durch Digestion des oenanthylsauren Ammoniaks erhaltene Amid. Ausbeute 70 pCt. der theoretischen (auf Säurehydrat von constantem Siedepunkt 220° berechnet). Die Oenanthylsäure war durch Oxydation des Oenanthols gewonnen worden.

Octoxylamid (Caprylamid.) Ein Octoxylamid ist von Felletar [3]) durch Behandlung des bei 214° siedenden Aethyläthers dargestellt worden. Der Ursprung der Säure ist nicht besonders angegeben. Die perlmutterglänzenden Blättchen zeigten den Schmelzpunkt 110°.

Durch Digestion des octoxylsauren Ammoniaks wurde ein krystallinisches Amid erhalten, welches schon bei 94° schmolz. Die zu dem

---

[1]) L. Henry, diese Berichte II, 495.
[2]) Chiozza, Ann. Chem. Pharm. XCI, 102.
[3]) Felletar, Jahresbericht 1868, 624.

Versuche verwendete Octoxylsäure, zwischen 236 und 240° siedend, war durch Oxydation der höher siedenden Fuselöle mit Salpetersäure erhalten worden. Ausbeute 76 pCt. der theoretischen.

Nonoxylamid. Die zu dem Versuche verwendete Säure verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Bannow, welcher sie nach dem Verfahren von F. Krafft[1]) und F. Becker[2]) aus Ricinusöl gewonnen hatte. Das Amid ist eine perlmutterglänzende Krystallmasse, in kaltem Wasser fast unlöslich, aus siedendem krystallisirbar. Schmelzpunkt 99°. Ausbeute 80 pCt. der theoretischen.

Decoxylamid (*Caprinamid*) ist zuerst von Rowney[3]) dargestellt worden, welcher es als eine krystallische, unter 100° schmelzende Masse beschrieb. Die verwendete Decoxylsäure war durch Oxydation der hoch siedenden Theile des Fuselöls der schottischen Brennereien erhalten worden. Die zu meinen Versuchen dienende Säure stammte ebenfalls aus dem Fuselöl.

Das durch Digestion des Ammoniaksalzes gewonnene Amid schmolz bei 98°. Ausbeute 75 pCt. der theoretischen.

Stearamid. Dieser Körper ist zuerst von Carlet[4]) durch fünfundzwanzigtägiges Erhitzen einer Mischung von Stearinsäureäther mit alkoholischem Ammoniak in einem Salzwasserbade erhalten worden. Das so gewonnene Amid schmolz bei 107°. Die Darstellung aus dem Aether kann wesentlich abgekürzt werden, wenn man denselben unter Druck bei 180° einige Stunden lang mit wässrigem Ammoniak digerirt. Man erhielt auf diese Weise erhebliche Mengen von Stearamid, welches bei 107° schmolz.

Bei der fünfstündigen Digestion von stearinsaurem Ammoniak bei 230° betrug die Ausbeute an Stearamid etwas mehr als 50 pCt. der theoretischen. Wegen der Schwierigkeit, das Ammoniaksalz der Stearinsäure rein zu erhalten, während sich der Aether mit der grössten Leichtigkeit bildet, dürfte die Darstellung des Stearamids nach der ersten Methode den Vorzug verdienen.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. N. Nagai für seine werthvolle Mitwirkung bei Ausführung dieser Versuche meinen besten Dank.

---

[1]) F. Krafft, diese Berichte X, 234.
[2]) F. Becker, diese Berichte XI, 1412.
[3]) Rowney, Ann. Chem. Pharm. LXXIX, 243.
[4]) Carlet, Bull. soc. chim. 1859, 79.

197. A. W. Hofmann: Ueber die Darstellung der Senföle.

(Aus dem Berl. Univ.-Labarat. CCCCLXXXVI; vorgetr. vom Verf.)

Das Studium der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Phenylsenföl, über welches ich vor einiger Zeit berichtet habe[1]), sowie auf andere Senföle, welches mich noch beschäftigt, hat meine Aufmerksamkeit der Darstellung dieser merkwürdigen Verbindungen wieder zugelenkt.

Was zunächst die aromatischen Senföle anlangt, so ist ihre Darstellung im Principe dieselbe geblieben, welche ich vor Jahren kennen gelehrt habe[2]). Nur in die Handhabung derselben hat die Erfahrung einige Verbesserungen eingeführt. Noch immer dienen die zweifach substituirten Sulfoharnstoffe der aromatischen Amine, welche man so leicht durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die Amine erhält, als Ausgangspunkte. Durch Entziehung von 1 Mol. Monamin entstehen die Senföle. So liefert der Diphenylsulfoharnstoff die Verbindung, an welcher ich die Reaction zuerst erprobt, Anilin und Phenylsenföl:

$$CS(C_6H_5)_2H_2N_2 = C_6H_5NH_2 + C_6H_5NCS.$$

Zur Fixirung des Anilins bediente ich mich der wasserfreien Phosphorsäure oder der gasförmigen Salzsäure. Später haben Merz und Weith[3]) gezeigt, dass man statt der gasförmigen Salzsäure auch concentrirte flüssige Salzsäure in Anwendung bringen kann; durch anhaltendes Kochen mit dieser Säure liefert der Sulfoharnstoff reichliche Mengen, etwa 79 pCt. der theoretischen Ausbeute, von Phenylsenföl, und es muss diese Modification als eine wesentliche Verbesserung des Verfahrens angesehen werden. Allein die Umsetzung, welche sich bei dem Diphenylsulfoharnstoff mit solcher Leichtigkeit vollzieht, erfolgt bei vielen Harnstoffen so schwierig, dass man in der Mehrzahl von Fällen auf diese Darstellungsweise geradezu verzichten muss. Diese Erfahrung wurde schon von Merz und Weith gemacht, als sie das Senföl des Paratoluidins darstellen wollten; sie erhielten es erst, als sie den Ditolylsulfoharnstoff mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 140—150° erhitzen. Ich kann diese Erfahrung bestätigen, und sie gilt auch für die Senföle der beiden Naphtylamine.

In neuerer Zeit ist mehr oder weniger concentrirte Schwefelsäure zur Senföldarstellung vorgeschlagen worden. So empfiehlt Lachmann[4]) für die Darstellung des Paratolylsenföls Kochen

---

[1]) Hofmann, diese Berichte XII, 1126 und XIII, 8.
[2]) Hofmann, Lond. R. S. Proc. IX, 274.
[3]) Merz u. Weith, Zeitschr. f. Chem. N. F. 1869, 589.
[4]) Lachmann, Inauguraldissertation, Göttingen 1879, 26.

des Harnstoffs mit einer Mischung von 4 Theilen Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser. Die auf diese Weise erhaltene Ausbeute wird nicht angegeben. Liebermann und Natanson[1]) haben sich gleichfalls der Schwefelsäure bedient, aber sie wendeten sie verdünnter an ($2H_2SO_4$ auf $5H_2O$) und erhitzten dann in geschlossener Röhre 5—6 Stunden lang auf 160°. Nach ihrer Angabe konnten auf diese Weise bis zu 70 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen werden. Ich habe gleichfalls die Schwefelsäure benutzt und den Angaben der genannten Forscher entsprechende Erscheinungen beobachtet. Die Schwefelsäure hat indessen den Nachtheil, dass sie, einigermaassen concentrirt angewendet, stets zur Entwicklung erheblicher Mengen von schwefeliger Säure, also zur Zerstörung einen Theils der Substanz, Veranlassung giebt, während sie verdünnt, — wenigstens bei gewöhnlichem Drucke, — die Spaltung kaum besser als die Salzsäure bewerkstelligt.

Angesichts dieser Schwierigkeiten habe ich in der letzten Zeit das Verhalten der aromatischen Sulfoharnstoffe gegen eine concentrirte Phosphorsäurelösung geprüft, und es hat sich gezeigt, dass diese die Zerlegung des Sulfoharnstoffs mit einer Leichtigkeit und Sicherheit bewirkt, welche nichts zu wünschen übrig lassen, und zwar hat sich dieses Verfahren bis jetzt bei allen aromatischen Monaminen bewährt, welche geprüft worden sind, nämlich beim Anilin, bei dem Ortho- und Paratoluidin, bei den Xylidinen und dem α- und β-Naphtylamin. In allen Fällen wurden über 90 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen, in einzelnen Fällen nahezu die theoretische Ausbeute selbst.

Die zur Darstellung des Senföls zu verwendende Phosphorsäure braucht natürlich nicht rein zu sein; die, welche bei meinen Versuchen gedient hat, war von Hrn. Dr. Bannow als Nebenproduct erhalten worden; sie hatte eine Vol.-Gew. von 1.7 und zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 63 pCt. Phosphorsäureanhydrid, was ungefähr einer Flüssigkeit von der Zusammensetzung $H_3PO_4 . H_2O$ entspricht, welche 61.9 pCt. Anhydrid enthält. Man wendet auf 1 Theil Harnstoff etwa 2—3 Theile der flüssigen Phosphorsäure an. Die Mischung wird in einem Ballon mit Rückflusskühler auf einem Drahtnetze erhitzt, bis das Anfangs ziemlich starke Aufschäumen aufhört, was bei Anwendung von 30—40 g nur ungefähr eine halbe Stunde in Anspruch nimmt. Das Senföl braucht alsdann nur noch mit Wasserdampf abgeblasen und aus dem Rükstande das als Phosphat fixirte Amin durch ein Alkali in Freiheit gesetzt zu werden.

---

[1]) Liebermann und Natanson, diese Berichte XIII, 1576.

188. Carl Hell und Fr. Urech: Ueber die Einwirkung des Broms auf Schwefelkohlenstoff.

(Eingegangen am 17. April; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem[1]) machten wir die Mittheilung, dass bei längerem Zusammenstehen und nachfolgender Destillation von Brom und Schwefelkohlenstoff eine ölige Verbindung sich bilde, aus welcher durch Behandlung mit Wasser Alkohol oder Aether ein leicht und schön krystallisirbarer Körper von der Zusammensetzung $C_3S_3Br_6$ sich gewinnen lasse. Wir haben nun noch weitere Versuche angestellt, welche die Feststellung der günstigsten Versuchsbedingungen zur Darstellung dieses eigenthümlichen Körpers bezweckten.

Um den Einfluss kennen zu lernen, welcher 1) von dem Mengenverhältniss des Broms und Schwefelkohlenstoffs in der Mischung; 2) von der Zeitdauer der Einwirkung; 3) von der Höhe der Temperatur während der Einwirkung auf die Menge des gebildeten Reaktionsproduktes ausgeübt wird, machten wir die folgenden Versuche. Zunächst wurden mehrere Mischungen hergestellt, welche auf die gleiche absolute Brommenge wechselnde Schwefelkohlenstoffmengen enthielten.

Für die ersten Versuchsreihen kamen drei Mischungen zur Verwendung:

I. 20 ccm = 60 g Brom und 24 ccm = 30.5 g Schwefelkohlenstoff,
d. i. $4Br_2 : 4CS_2$ oder $Br_2 : CS_2$

II. 20 ccm = 60 g Brom und 12 ccm = 15.3 g Schwefelkohlenstoff,
d. i. $4Br_2 : 2CS_2$ oder $2Br_2 : CS_2$

III. 20 ccm = 60 g Brom und 6 ccm = 7.6 g Schwefelkohlenstoff,
d. i. $4Br_2 : CS_2$

Später kam noch ein weiterer Versuch hinzu mit einer Mischung:

IV. 20 ccm = 60 g Brom und 48 ccm = 61 g Schwefelkohlenstoff,
d. i. $4Br_2 : 8CS_2$ oder $Br_2 : 2CS_2$.

Diese Mischungen wurden nun während verschieden langer Zeiträume theils bei gewöhnlicher Temperatur in gut eingeschliffenen Stöpselgläsern stehen gelassen, theils in zugeschmolzenen Röhren bis auf 100° erhitzt und hierauf je für sich auf schwach siedendem Wasserbade der Destillation unterworfen. Nachdem die resultirenden, braunrothen, öligen Rückstände nicht mehr beträchtlich abnahmen, wurde deren Gewicht ermittelt.

Zunächst constatirten wir, dass die Einwirkung des Broms auf Schwefelkohlenstoff keine momentane ist, sondern dass sie eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Wurde eins der oben angegebenen Gemische — gleichgültig welches — sofort nach vollzogener Mischung destillirt,

---

[1]) Diese Berichte XV, 273.

so hinterblieb immer nur ein sehr unbedeutender Rückstand von 0.5 bis 0.7 g.

Die Menge der nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Destillationsrückständen findet sich in der folgenden Tabelle angegeben:

Anzahl der Tage	Mischung I	Mischung II	Mischung III	Mischung IV
1. Tag	—	4.6	11.4	—
3. »	—	8.8	13.1	—
7. »	6.4	16.0	14.4	—
10. »	7.0	—	—	—
21. »	10.6	16.3	17.4	—
30. »	—	—	—	2.0
34. »	12.6	—	—	—
52. »	16.0	—	—	—
84. »	17.7	—	—	—

Um zu sehen, ob Erhöhung der Temperatur die Reaktion beschleunige, und vervollständige, wurde die Mischung (III) im Laufe von 3 Tagen etwa 8 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der Destillationsrückstand betrug 12.5 g.

Ein zweiter Versuch mit der gleichen Mischung, welche innerhalb 6 Tagen 12 Stunden lang auf 100° erwärmt wurde, ergab 11.8 g Rückstand, und ein dritter Versuch, bei welchem innerhalb 11 Tagen etwa 20 Stunden erhitzt wurde, lieferte nur noch 8.5 g Rückstand, während ohne Erwärmung bei einer vollkommen gleich zusammengesetzten Mischung nach 3 Tagen 15 g, nach 8 Tagen 17 g Rückstand erhalten wurde.

Eine andere schwefelkohlenstoffreichere Mischung (I) gab nach 10tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur 7.7 g und nach 8 bis 12stündigem Erhitzen während dieser Zeit 8.2 und 8.0 g Rückstand.

Aus diesen Beobachtungen geht unzweifelhaft hervor, dass eine erhöhte Temperatur, nicht nur nicht die Geschwindigkeit der Reaktion beschleunigt oder den bei gewöhnlicher Temperatur zu erreichenden Grenzwerth derselben wesentlich erhöht, sondern im Gegentheil, wenigstens bei den bromreicheren Mischungen, die Ausbeute an dem zu erzielenden Produkt verringert.

Die bei gewöhnlicher Temperatur (im Mittel 10°) erhaltenen Resultate haben wir in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt

und darin die sich ergebende Ausbeute sowohl auf die Gesammtmenge der Mischung, als auch auf ihren werthvollsten Bestandtheil, auf das vorhandene Brom berechnet.

Mischungsverhältniss	Zeitdauer des Zusammenstehens bei ca. 8° — 12°	Procente an Destillationsrückstand	
		auf die Mischung berechnet	auf den Bromgehalt der Mischung berechnet
$4Br_2 . 8CS_2$ (IV) . . .	30 Tage	1.61 pCt.	3.1 pCt.
$4Br_2 . 4CS_2$ (I) . . .	7 »	6.78 »	10.03 »
	10 »	7.42 »	10.90 »
	21 »	11.24 »	16.61 »
	34 »	13.34 »	19.75 »
	52 »	16.95 »	25.08 »
	84 »	18.77 »	27.74 »
$4Br_2 . 2CS_2$ (II) . . .	1 »	6.45 »	8.02 »
	3 »	12.26 »	15.20 »
	7 »	20.00 »	25.08 »
	21 »	20.60 »	25.55 »
$4Br_2 . CS_2$ (III) . . .	1 »	14.40 »	15.83 »
	3 »	16.52 »	18.50 »
	7 »	20.10 »	22.57 »
	21 »	24.36 »	27.27 »

Diese Zusammenstellung zeigt, dass von den angewandten Mischungsverhältnissen dasjenige von $CS_2 : 2Br_2$ innerhalb der kürzesten Zeit die Reaktionsgrenze erreicht. Dies geschieht, wenn 20 pCt., d. i. $^1/_5$ der ganzen Mischung, oder 25 pCt., d. i. $^1/_4$ der vorhandenen Brommenge in das Additionsprodukt übergeführt sind. Derselbe Procentsatz, auf die Mischung bezogen, wird nach gleicher Zeitdauer auch beim Verhältniss $CS_2 : 4Br_2$ erhalten; soll jedoch derselbe in Bezug auf das angewandte Brom erreicht werden, so ist noch längeres Stehen erforderlich. Bei der bromärmeren Mischung $CS_2 : Br_2$ wird die Grenze der Reaktion erst nach beträchtlich längerer Zeit allmählich erreicht.

Am schnellsten werden sich demnach grössere Mengen der Verbindung ansammeln lassen, wenn man das Verhältniss $CS_2 : 2Br_2$ an-

wendet, und nach Erreichung der Grenze (in 6—7 Tagen) unter Vermeidung von Bromverlust die 4/5 der unverbunden gebliebenen Mischung abdestillirt.

Das Destillat enthält in diesem Falle ebenso wie die im Rückstand bleibende Verbindung Brom und Schwefelkohlenstoff im gleichen Verhältniss wie die ursprüngliche Mischung, und man hat daher nur nöthig, den abdestillirten Theil aufs Neue wieder 6—7 Tage stehen zu lassen, um eine neue Menge des Additionsproduktes zu erhalten und dies kann so lange fortgesetzt werden, bis die Weiterverarbeitung nicht mehr lohnend erscheint.

Will man diese häufigen und lästigen Destillationen auf eine geringere Anzahl reduciren, so wird man besser das Verhältniss $CS_2 : 4Br_2$ anwenden, und nach der allerdings erst in etwas längerer Zeit erreichten Grenze die unverbundene Mischung abdestilliren und im Destillat durch Neuzusatz von Schwefelkohlenstoff das alte Verhältniss $CS_2 : 4Br_2$ wieder herstellen.

Auch über die Einwirkung des Broms auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart anderer Körper haben wir umfassende Untersuchungen angestellt, namentlich im Hinblick auf die eigenthümliche Rolle, welche der Schwefelkohlenstoff gegenüber einem Gemenge von Brom und Essigsäure spielt.

Wir theilen hier zuerst die Resultate mit, welche wir bei Gegenwart von Wasser gefunden haben.

Lässt man reines über Braunstein rektificirtes Brom, dessen durch Schütteln mit Wasser erhaltene Lösung keine Reaktion auf Schwefelsäure gab, mit gleichfalls ganz reinem mit Bleioxyd und Quecksilber behandeltem Schwefelkohlenstoff und Wasser einige Stunden stehen, so wird eine wässrige Schicht erhalten, welche nach dem Verjagen des darin gelösten freien Broms durch Abdampfen auf dem Wasserbade oder auch ohne Entfernung des Broms mit Baryumchlorid einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt giebt. Stellt man die Untersuchung auf Schwefelsäure sofort nach dem Zusammenbringen der Mischung des Broms und Schwefelkohlenstoffs mit Wasser an, so ist in der wässerigen Flüssigkeit keine Schwefelsäure nachzuweisen. Zur Oxydation des Schwefelkohlenstoffs bezw. des zunächst sich bildenden Schwefelbromürs ist somit eine gewisse Zeit erforderlich. Die Mengenverhältnisse sowie die Reihenfolge des Zusammenmischens sind dagegen für diese Reaktion von keinem Belang.

Zu den quantitativen Untersuchungen, welche den Verlauf dieser Reaktion genauer präcisiren sollten, wurde das Verhältniss $CS_2 : 8Br_2 : 10H_2O$ angewendet. Dasselbe würde entsprechend der Gleichung:

$$CS_2 + 8Br_2 + 10H_2H = CO_2 + 2SO_4H_2 + 16HBr$$

zur vollständigen Oxydation des Schwefelkohlenstoffs genügen.

In eine an einem Ende mit flachem Boden versehene graduirte Glasröhre wurde zuerst der in ein dünnwandiges Glasröhrchen eingeschmolzene genau gewogene Schwefelkohlenstoff gebracht, dann die weitere Röhre an ihrem offenen Ende etwas verengt und zugestöpselt gewogen, hierauf wurde durch eine Trichterröhre die berechnete Menge Wasser hinzugegossen, die Röhre wieder gewogen, dann ebenso das Brom hinzugefügt und die Röhre zum dritten Male gewogen. Nach dem Ausziehen der Röhre zur Capillare und Zuschmelzen wurde die Aufeinanderwirkung des Inhaltes durch Zerschmettern des Schwefelkohlenstoffbehälters an der Innenwandung der Glasröhre herbeigeführt. Es blieben zwei Schichten, eine obere von Brom gelb gefärbte wässerige und eine untere, hauptsächlich Brom und Schwefelkohlenstoff enthaltende. Die Länge der beiden Schichten, einzeln und zusammen, wurde an der Graduirung der Röhre abgelesen. Schon nach kurzer Zeit war eine Veränderung der Länge der beiden Schichten wahrzunehmen, indem die obere Schicht immer grösser, die untere Schicht immer kleiner wurde.

Nachdem die obere Schicht etwa doppelt so gross, die untere nur halb so gross als vor der Reaktion geworden und im Ganzen eine kleine Contraktion eingetreten war, fand keine sichtbare Einwirkung mehr statt. Ausser dieser Veränderung der Schichtenlänge beobachtet man auch das allmähliche Fortschreiten der Reaktion an der dunkleren Färbung der oberen Schicht, die immer bromwasserstoffhaltiger und deshalb lösungsfähiger für Brom wird, sowie an den durch Auflösung der concentrirteren Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure verursachten Schlieren, welche auf der Berührungsfläche der beiden Schichten bei gelinder Erschütterung sichtbar werden.

Die Reaktion geht bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei Herstellung grösserer Berührungsflächen, wie Horizontallegen oder öfteres Umschütteln der Röhre langsam vor sich. Beim Erwärmen auf 44° und häufigem Umschütteln bedurfte es 2—3 Stunden, bei einer Temperatur von 22° und ruhiger Vertikalstellung der Röhre wenigstens 3mal so viel Tage, bis keine Einwirkung mehr ersichtlich war. Bei Versuchen mit zwei Röhren, von denen der Inhalt der einen bei Ausschluss des Tageslichtes, der der anderen unter direkter Insolation, beide aber bei gleicher Temperatur (die Röhren lagen nebeneinander in einem Gefäss mit fliessendem Wasser) auf einander wirkte, ging die Reaktion in der belichteten Röhre etwas rascher vor sich und schritt auch etwas weiter.

Die beiden Schichten wurden, nachdem sie sich nicht mehr veränderten, getrennt und jede für sich untersucht.

Die obere Schicht bestand grösstentheils aus einer gesättigten freies Brom und Schwefelsäure enthaltenden Bromwasserstoffsäure.

Das Verhältniss zwischen den beiden Säuren schwankte bei mehreren Versuchen zwischen 7—9 Mol. HBr auf 1 Mol. H_2SO_4. Genau liess sich dasselbe nicht feststellen, da beim Oeffnen der Röhre mit der entweichenden Kohlensäure stets etwas Bromwasserstoff gasförmig entwich. Eine Kohlenstoff, Brom und Schwefel enthaltende Substanz war nicht nachzuweisen.

Bei der Destillation der unteren Schicht auf dem Wasserbade ging meistens Brom und wenig Schwefelkohlenstoff über und es blieb ein braunroth gefärbtes schweres Liquidum zurück, welches grösstentheils aus dem schon beschriebenen, bei Ausschluss von Wasser sich bildenden Produkt $CS_2 . Br_4$ bestand und nach den früher beschriebenen Methoden in die kystallisirte Verbindung $C_2S_3Br_8$ übergeführt werden konnte.

Lässt man auf diese untere Schichte nach dem Stehenbleiben der Reaktion noch mehr Wasser einwirken, entweder indem man die obere Schichte trennt und durch Wasser ersetzt, oder indem man zu dem Ganzen noch mehr Wasser hinzufügt, so schreitet die Reaktion resp. Oxydation weiter unter erneuter Bildung von Schwefelsäure und Bromwasserstoff im Verhältniss von 1 Schwefelsäure zu 7—9 Bromwasserstoff. Wiederholt man diese Wasserzusätze öfters, oder setzt man gleich von Anfang an die 100- und mehrfache Wassermenge hinzu, so lässt sich die untere Schichte vollständig zum Verschwinden bringen, sei es, dass aller Schwefelkohlenstoff gänzlich in Kohlensäure und Schwefelsäure oxydirt, sei es, dass zum Theil eine lösliche Sulfonsäure des Kohlenstoffs gebildet wird. Dass Kohlensäure bei dieser Reaktion auftritt, haben wir positiv nachgewiesen. Die quantitativen Bestimmungen derselben ergaben jedoch immer Zahlenwerthe, welche unterhalb der theoretisch verlangten lagen, und dieser Umstand, im Verein mit der Thatsache, dass das Verhältniss von Schwefelsäure zu Bromwasserstoff häufig mehr als 1 : 8, bis zu 9 betrug, macht die Annahme, dass neben Schwefelsäure und Kohlensäure ein schwefel- und kohlenstoffhaltiges Oxydationsprodukt, etwa $\begin{matrix} CBr_3 \\ \vdots \\ SO_3H \end{matrix}$, welches nach der Gleichung $CS_2 : 17\,Br_2 + 7H_2O = CBr_3 . SO_3H + H_2SO_4 + 11\,HBr$ ein Verhältniss von 1 Theil Schwefelsäure zu 11 Theilen Bromwasserstoff verlangt, entstanden ist, nicht gerade unwahrscheinlich. Das Stehenbleiben der Reaktion bei ungenügendem Wasserzutritt hat jedenfalls seinen Grund in dem Eintritt der Sättigung des Wassers mit Bromwasserstoffsäure. Es kann jetzt keine Energie mehr producirt werden, um die für die weitere Oxydation zu consumirende zu compensiren.

Ausser Wasser haben wir auch noch andere Körper, wie Alkohole, Aether, Benzol, Glycerin, Mannit, Phenol, Aceton, ein- und mehrbasische Fettsäuren auf ein Gemenge von Brom und Schwefelkohlen-

stoff einwirken lassen. Die Versuche wurden in ähnlicher Weise wie die mit Wasser entweder in eingeschmolzenen Röhren oder in gut schliessenden Stöpselgläsern ausgeführt, wobei immer Brom in einem solchen Ueberschuss angewandt wurde, dass noch genügend zur Oxydation des Schwefelkohlenstoffs übrig blieb. Nach längerem Stehen wurden die Mischungen in Wasser gegossen und dann sofort die Reaktion auf Schwefelsäure ausgeführt. Hierbei fanden wir, dass durch die einbasischen Fettsäuren Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, ferner durch Oxysäuren wie Milchsäure, Weinsäure, ebenso wie durch Wasser Schwefelsäure und Bromwasserstoff gebildet wird. In allen übrigen Fällen war jedoch unter Einhaltung der sonst ganz gleichen Versuchsbedingungen keine Schwefelsäure nachzuweisen.

Sieht man von dem Verhalten der Oxalsäure und Bernsteinsäure ab, welche ebenfalls keine Schwefelsäure erzeugten, wohl nur deshalb, weil sie wegen ihres starren Zustandes und ihrer Unlöslichkeit in dem Brom-Schwefelkohlenstoffgemisch überhaupt nicht zur Einwirkung gelangten, so sind es ausser Wasser nur Verbindungen mit sauren Hydroxylgruppen, welche eine Oxydation des Schwefelkohlenstoffs durch Brom veranlassen.

Eine Erklärung für dieses verschiedenartige Verhalten ist nicht schwer zu geben. Die oxydirende Wirkung des Broms bei Gegenwart von Wasser wird gewöhnlich so erklärt, dass man annimmt, das Brom verbinde sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Bromwasserstoff und mache dadurch den Sauerstoff für Oxydationszwecke disponibel. Wie Wasser verhalten sich nun dem Brom gegenüber, wie unsere Versuche zeigen, auch die organischen Säuren, d. h. Verbindungen, welche in der Carboxylgruppe ein Kohlenstoffatom mit der grösstmöglichen Anzahl von Sauerstoffaffinitäten[1]) verbunden enthalten. Wenn daher Brom auf eine Carboxylgruppe wasserstoffentziehend einwirkt, wie dies bei Gegenwart leicht oxydirbarer Körper thatsächlich der Fall ist, so muss nothwendig Sauerstoff in Freiheit treten, welcher dann Oxydationserscheinungen hervorrufen wird. Durch folgende Gleichung soll dies schematisch angedeutet werden:

$$R - COOH + Br_2 = R - COBr + HBr + O \rightarrow$$

oder $$2(R - COOH) + Br_2 = (R - CO)_2O + 2HBr + O \rightarrow$$

Anders ist es dagegen bei den Alkoholen und anderen auf einer niederen Stufe der Oxydation befindlichen Substanzen. Auf die primären Alkohole wirkt das Brom, abgesehen von der substituirenden Wirkung nach der Gleichung:

$$R - CH_2OH + Br_2 = R - CHO + 2HBr$$

[1]) Nur in der Kohlensäure befindet sich ein Kohlenstoffatom auf einer höheren Stufe der Oxydation.

in der Weise ein, dass sich Aldehyde bilden, also Verbindungen, welche nicht nur keinen Sauerstoff zur Oxydation abgeben können, sondern im Gegentheil geneigt sind, noch mehr Sauerstoff aufzunehmen, und denselben zu ihrer eigenen höheren Oxydation zu verwenden. Ein gleichzeitig vorhandener, leicht oxydirbarer Körper wie Schwefel, Schwefelkohlenstoff etc., wird daher in diesem Falle nicht oxydirt werden können. Ein ähnlicher Fall tritt ein bei secundären Alkoholen. Aus denselben wird durch die Einwirkung des Broms, abgesehen von der Substitution ein Keton resultiren, dem ebenfalls kein Sauerstoff für eine anderweitige Oxydation entzogen werden kann.

Bei Ketonen und Kohlenwasserstoffen ist die Wirkung des Broms überhaupt nur eine Wasserstoff substituirende. Eine Oxydation ist in diesem Falle ebenfalls nicht möglich. Das Verhalten des Broms bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff gegenüber den tertiären Alkohlen bleibt noch zu untersuchen.

Aus den bisherigen Beobachtungen geht unzweifelhaft hervor, dass der Schwefelkohlenstoff, dem Brom gegenüber, sich durchaus nicht indifferent verhält, dass er bei Ausschluss anderer Körper mit dem Brom zum Theil in einer einen gewissen Grenzwerth nicht überschreitenden Menge ein Additionsprodukt bildet, bei Gegenwart von Wasser oder, was wir gleichfalls für sehr wichtig halten, von organischen Säuren dagegen vollständig oxydirt werden kann. Damit ist auch das räthselhafte Verhalten des Schwefelkohlenstoffs gegenüber einer Mischung von Brom und Essigsäure, welches der eine von uns früher beobachtete, aufgeklärt. Der Schwefelkohlenstoff wirkt eben dadurch, dass er durch Brom und Essigsäure oxydirt wird, und dass sich dabei reichliche Mengen von Bromwasserstoff bilden, welche dann mit Brom und Essigsäure das krystallisirte Additionsprodukt erzeugen.

Stuttgart, chem. Laborat. d. techn. Hochschule, April 1882.

189. H. Schröder: Fernere Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molekularrefraction flüssiger Verbindungen von ihrer chemischen Constitution.

(Eingegangen am 22. April.)

[Vorläufige Mittheilung.]

§ 1. In einer vorläufigen Mittheilung[1]), und ausführlich in einer der K. Akademie der Wissenschaften zu München am 5. November 1881 vorgelegten Abhandlung (abgedruckt in deren Sitzungsberichten und daraus in Wiedemann's Ann. Phys. Chem. Bd. XV, 636—675)

[1]) Diese Berichte XIV, 2513.

habe ich nachgewiesen, dass sich sehr einfache Gesetze über die Abhängigkeit der Molekularrefraction von der chemischen Zusammensetzung ergeben, wenn man, nach Landolt's und Brühl's Vorgang, mit den empirischen Constanten $\frac{\mu-1}{d}$, wo μ den Brechungsexponenten und d die Dichtigkeit bezeichnet, die Molekularrefraction $P \cdot \frac{\mu-1}{d}$ berechnet, worin P das Molekulargewicht der Verbindung ausdrückt.

Die Herren A. Lorentz [1]) und L. Lorenz [2]) sind auf theoretischem Wege, der erste durch Entwicklungen, welche der elektromagnetischen Lichttheorie, der zweite durch solche, welche der gewöhnlichen Aethertheorie entnommen sind, zu dem übereinstimmenden Resultate gelangt, dass die Formel $\frac{\mu^2-1}{(\mu^2+2)\,d}$ eine Constante sein müsse.

In einer der K. Akademie der Wissenschaften zu Berlin am 19. Januar d. J. vorgelegten Abhandlung hat nun Landolt gezeigt, dass die theoretische Formel $\frac{\mu^2-1}{(\mu^2+2)\,d}$ zu ganz den nämlichen Regeln zwischen chemischer Zusammensetzung und Lichtbrechung führt, wie sie von ihm und von Brühl für den empirischen Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ aufgestellt worden sind.

Auch Wiedemann [3]) macht darauf aufmerksam, dass man bei Untersuchungen über Brechungsverhältnisse die Lorenz'sche Constante zu Grunde legen sollte.

Es war mir daher von grossem Werthe, zu prüfen, ob sich für die mit der Lorenz'schen Formel berechnete Molekularrefraction der Verbindungen auch die nämlichen einfachen Gesetzmässigkeiten ergeben würden, welche ich l. c. für die mit den empirischen Constanten $\frac{\mu-1}{d}$ berechnete Molekularrefraction nachgewiesen habe.

Meine Absicht ist nun, durch die gegenwärtige vorläufige Mittheilung vorerst nur zu constatiren, dass die nach den Lorenz'schen Constanten berechneten Molekularrefractionen Schritt für Schritt zu den nämlichen Resultaten führen, zu welchen ich l. c. gelangt bin. Doch treten die einfachen Beziehungen der Einflüsse der Componenten und beziehungsweise der Elementaratome in noch schärferer und noch prägnanterer Weise hervor. Ebenso ergiebt sich, dass es vortheilhafter ist, die wirklich beobachteten Brechungsexponenten bei der Rechnung anzuwenden, wie schon L. Lorenz [4])

---

[1]) Wiedemann's Ann. der Phys. u. Chemie 9, 641. (1880.)
[2]) Ebendas. 11, 70. (1880.)
[3]) Diese Berichte XV, 470.
[4]) Wiedemann's Ann. 11, S. 88 u. 101.

hervorgehoben hat, als den für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge daraus berechneten Exponenten A.

§ 2. Es ergiebt sich zunächst auch für die nach der Lorenz'schen Formel direct für den rothen und für den violetten Strahl berechneten Molekularrefractionen, ganz ebenso, wie ich dies l. c. abgeleitet habe, die Thatsache:

1. Das Refractionsmaass wächst mit dem Atomgewicht.

2. CO in jeder Verbindung hat den nämlichen Einfluss auf die Molekularrefraction wie CH_2.

3. Der Einfluss von O_2, d. h. der zwei Atome Sauerstoff des Carboxyls CO_2H einer Säure oder eines Esters auf die Molekularrefraction ist ganz der nämliche, wie der Einfluss von CH_2.

4. Die Gruppe OH_2 der Alkohole übt den nämlichen Einfluss aus, wie CH_2.

5. Der Einfluss des Sauerstoffatoms im Hydroxyl = OH einer Verbindung ist der dritte Theil des Einflusses von Mr . CH_2 = Mr OH_2 = Mr (O_2 des Carboxyls).

6. Aus dem Zusammenhange der erwähnten Thatsachen folgt, dass in den gesättigten Verbindungen die Atomrefractionen des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des einwerthig verketteten Sauerstoffs einander gleich sind. Nennt man diese Atomrefraction eine Refractionsstere, oder kurz eine Stere, so kommen also dem zweiwerthig an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatom in CO zwei Steren zu.

Drückt man die Sterenzahl durch eine Zahl rechts oben neben dem Zeichen eines Elementes aus, wie die Atomzahl durch eine Zahl rechts unten neben dem Zeichen des Elementes, so erhält man die Formeln, welche die Refractions-Constitution ausdrücken.

§ 3. Die Einfachheit der stattfindenden Beziehungen will ich hier nur durch ein paar Gruppen erläutern, indem ich die nach der Lorenz'schen Formel berechnete Molekularrefraction für die äussersten beobachteten Strahlen, den rothen μ_α und den violetten μ_γ nach den vorzüglichen Beobachtungen von Landolt und von Brühl zu Grunde lege; durch ein beigefügtes L. oder Br. bezeichne ich den Beobachter.

Für die Alkohole und Säuren, für die Aether und Ester erhält man z. B. folgende Werthe:

			Mr . μ_α	Mr . μ_γ
1.	Propylalkohol	$= C_3H_8O$	= 17.42 Br.	—17.83 Br.
	Propionsäure	$= C_3H_6O_2$	= 17.42 L.	—17.84 L.
2.	Butylalkohol	$= C_4H_{10}O$	= 22.01 Br.	—22.53 Br.
	Buttersäure	$= C_4H_8O_2$	= 22.01 L.	—22.55 L.
3.	Phenylalkohol	$= C_5H_{12}O$	= 26.62 Br.	—27.26 Br.
	Valeriansäure	$= C_5H_{10}O_2$	= 26.72 L.	—27.38 L.

4.	Propargyläthyläther	$= C_5H_8O$	= 24.54 Br.	— 25.23 Br.
	Propargylacetat	$= C_5H_6O_2$	= 24.57 Br.	— 25.27 Br.
5.	Allyläthyläther	$= C_5H_{10}O$	= 26.39 Br.	— 27.17 Br.
	Allylacetat	$= C_5H_8O_2$	= 26.26 Br.	— 27.03 Br.
6.	Propyläthyläther	$= C_5H_{12}O$	= 26.79 Br.	— 27.45 Br.
	Propylacetat	$= C_5H_{10}O_2$	= 26.83 Br.	— 27.47 Br.

Die Werthe der Molekularrefraction jedes Paares sowohl für den rothen als für den violetten Strahl stimmen, soweit die Beobachtungen genau sein können, vollkommen überein.

§ 4. Ich will ausserdem nur die Molekularrefraction der Säuren und Aldehyde vergleichen, aus welcher hervorgeht, dass diese Werthe im Verhältniss einfacher, ganzer Zahlen stehen.

Man hat für den rothen Strahl μ_α nach den Lorenz'schen Constanten berechnet:

1.	Mr . μ_α	Essigsäure	$= C_2^2H_4^1O_2^3$	= 12.93 L.	$= 9 \times 1.437$.
	» »	Aethylaldehyd	$= C_2^2H_4^1O_1^2$	= 11.50 L.	$= 8 \times 1.438$.
2.	Mr . μ_α	Propionsäure	$= C_3^3H_6^6O_2^3$	= 17.42 L.	$= 12 \times 1.452$.
	» »	Propylaldehyd	$= C_3^3H_6^6O_1^2$	= 15.93 Br.	$= 11 \times 1.448$.
3.	Mr . μ_α	Buttersäure	$= C_4^4H_8^8O_2^3$	= 22.01 L.	$= 15 \times 1.467$.
	» »	Butylaldehyd	$= C_4^4H_8^8O_1^2$	= 20.52 Br.	$= 14 \times 1.466$.
4.	» »	Isobutylaldehyd	$= C_4^4H_8^8O_1^2$	= 20.56 Br.	$= 14 \times 1.469$.
	Mr . μ_α	Isobuttersäure	$= C_4^4H_8^8O_2^3$	= 22.03 Br.	$= 15 \times 1.469$.
5.	Mr . μ_α	Valeriansäure	$= C_5^5H_{10}^{10}O_2^3$	= 26.72 L.	$= 18 \times 1.484$.
	» »	Valeraldehyd	$= C_5^5H_{10}^{10}O_1^2$	= 25.31 L.	$= 17 \times 1.489$.
6.	Mr . μ_α	Oenanthsäure	$= C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$	= 35.85 L.	$= 24 \times 1.494$.
	» »	Oenanthol	$= C_7^7H_{14}^{14}O_1^2$	= 34.20 Br.	$= 23 \times 1.487$.

Für den violetten Strahl μ_γ hat man ebenso:

1.	Mr . μ_γ	Essigsäure	$= C_2^2H_4^1O_2^3$	= 13.25 L.	$= 9 \times 1.472$.
	» »	Aethylaldehyd	$= C_2^2H_4^1O_1^2$	= 11.81 L.	$= 8 \times 1.476$.
2.	Mr . μ_γ	Propionsäure	$= C_3^3H_6^6O_2^3$	= 17.84 L.	$= 12 \times 1.487$.
	» »	Propylaldehyd	$= C_3^3H_6^6O_1^2$	= 16.34 Br.	$= 11 \times 1.485$.
3.	Mr . μ_γ	Buttersäure	$= C_4^4H_8^8O_2^3$	= 22.55 L.	$= 15 \times 1.503$.
	» »	Butylaldehyd	$= C_4^4H_8^8O_1^2$	= 21.04 Br.	$= 14 \times 1.503$.
4.	Mr . μ_γ	Isobuttersäure	$= C_4^4H_8^8O_2^3$	= 22.56 Br.	$= 15 \times 1.504$.
	» »	Isobutylaldehyd	$= C_4^4H_8^8O_1^2$	= 21.09 Br.	$= 14 \times 1.506$.
5.	Mr . μ_γ	Valeriansäure	$= C_5^5H_{10}^{10}O_2^3$	= 27.38 L.	$= 18 \times 1.521$.
	» »	Valeraldehyd	$= C_5^5H_{10}^{10}O_1^2$	= 25.96 L.	$= 17 \times 1.527$.
6.	Mr . μ_γ	Oenanthsäure	$= C_7^7H_{14}^{14}O_2^3$	= 36.74 L.	$= 24 \times 1.531$.
	» »	Oenanthol	$= C_7^7H_{14}^{14}O_1^2$	= 35.03 Br.	$= 23 \times 1.523$.

Das Refractionsmaass der Säuren und Aldehyde stimmt in allen 6 Paaren sowohl für den rothen als für den violetten Strahl auf 3 Ziffern vollkommen überein. Dem Aldehyd entspricht jedesmal genau eine Stere weniger, als der entsprechenden Säure.

Das Sterengesetz ist durch die vorstehenden Thatsachen in so klarer, in so prägnanter Weise bestätigt, dass es fortan wohl nicht mehr statthaft erscheinen dürfte, dasselbe zu ignoriren.

§ 5. Ebenso, wie mit den empirischen Constanten $\frac{\mu-1}{d}$ ergiebt sich auch mit den Lorenz'schen für die ungesättigten Verbindungen die Thatsache, dass mehrfach mit einander verkettete Kohlenstoffatome die Atomrefraction C_1^2, also die doppelte von derjenigen haben, welche den einfach verketteten Kohlenstoffatomen eigen ist; im Amylen und Valerylen, in den Allyl- und Propargylverbindungen unter einer kleinen Erniedrigung der Stere; ohne diese Erniedrigung im Crotonat; mit einer kleinen Erhöhung der Stere namentlich für die brechbareren Strahlen bei den aromatischen Verbindungen.

Sehr in die Augen fallend tritt das Sterengesetz, z. B. wieder hervor bei dem Aethylcrotonat. Nach Brühl's Beobachtungen [1]) berechnet sich mit den Lorenz'schen Constanten:

Aethylcrotonat	$= C_6H_{10}O_2$. Mr . $\mu_\alpha = 31.36$ Br.	Mr . $\mu_\gamma = 32.44$ Br.
Aethylbutyrat	$= C_6H_{12}O_2$. Mr . $\mu_\alpha = 31.20$ L.	Mr . $\mu_\gamma = 31.95$ L.
Methylvalerat	$= C_6H_{12}O_2$. Mr . $\mu_\alpha = 31.46$ L.	Mr . $\mu_\gamma = 32.24$ L.
Amylformiat	$= C_6H_{12}O_2$. Mr . $\mu_\alpha = 31.66$ L.	Mr . $\mu_\gamma = 32.43$ L.

Es ist, wie man sieht, die Molekularrefraction des Aethylcrotonats $= C_6^3H_{10}^{10}O_2^3$ mit derjenigen der Ester $C_6^6H_{12}^{12}O_2^3$ übereinstimmend.

§ 6. Das Chlor tritt als Cl_1^4 in die Verbindungen. Wenn es zugleich mit Wasserstoff an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, mit geringer, wenn ohne Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden, mit etwas grösserer Erhöhung des Refractionsmasses.

§ 7. Der Paraldehyd erweist sich als $C_6^5H_{12}^{12}O_3^4$, also ein doppelt verkettetes Sauerstoffatom enthaltend, nicht als $C_6^6H_{12}^{12}O_3^3$.

§ 8. Die Formeln, welche für gesättigte Verbindungen die Refractionsconstitution ausdrücken, stimmen völlig überein mit den Formeln, welche der Volumconstitution dieser Verbindungen Ausdruck geben.

Für die mehrfach untereinander verketteten Kohlenstoffatome ungesättigter Verbindungen ändert sich jedoch die Sterenzahl in Bezug auf Raumerfüllung und Lichtbrechung in verschiedener Weise.

Karlsruhe, den 22. April 1882.

[1]) Diese Berichte XIV, 2797.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

190. W. Tappeiner: Ueber Celluloseverdauung.

(Eingegangen am 17. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Versuche von Haubner, von Henneberg und Stohmann ist mit Sicherheit nachgewiesen, dass bei den Pflanzenfressern namentlich den Wiederkäuern bedeutende Mengen der im Futter enthaltenen Cellulose im Kothe nicht wieder erscheinen, somit an irgend einem Orte des Verdauungsschlauches in Lösung gegangen sein müssen. Diese Thatsache ist seitdem durch zahlreiche Ausnützungsversuche bestätigt worden, ihre Erklärung aber über das Stadium der Hypothesen bisher kaum hinausgelangt.

Es lag zunächst nahe hier an die Wirkung ungeformter Fermente zu denken, die von den Verdauungssäften geliefert würden, umsomehr als in Folge der mikroskopischen Beobachtungen seitens der Botaniker die Existenz solcher Fermente als sehr wahrscheinlich zu betrachten ist. So insbesondere in den keimenden Samen. Die Mittel aber, welcher sich diese bedienen, die in ihnen aufgehäuften Stoffe assimilirbar zu machen, sind vielfach dieselben, wie bei der thierischen Verdauungsarbeit: ungeformte Fermente. Mehrfache Versuche aber aus den Verdauungsorganen der Pflanzenfresser ein Cellulose lösendes Ferment darzustellen, ergaben nur negative Resultate.

Es existiren zwar auch positive Angaben. In den ihnen zu Grunde liegenden Versuchen waren indess Wirkungen geformter Fermente nicht ausgeschlossen. Dies gilt namentlich auch von der jüngsten Untersuchung auf diesem Gebiete [1]).

Hofmeister kommt darin zum Resultate, dass der Speichel des Schafes Cellulose löse, während der Speichel des Rindes und Pferdes dieses Vermögen nicht besitze. Die Ursache dieses für dasselbe Sekret so nahe verwandter Thiere höchst auffallenden Unterschiedes erklärt sich sehr einfach.

In den Versuchen mit Schafspeichel verwandte Hofmeister Gras. Dessen lösliche Stoffe bildeten im Vereine mit denen des Speichels eine Nährlösung für Spaltpilze. In den Versuchen mit Rind- und Pferdespeichel hingegen benutzte er chemisch dargestellte Rohfaser, welche, mit Speichel versetzt, für diese Organismen keine günstige Nährlösung ist.

Angesichts der, wenn richtig angestellt, fruchtlosen Versuche des Nachweises eines Cellulose lösenden, ungeformten Fermentes aus dem Verdauungskanal dachte man an eine zweite Möglichkeit: die Wirkung geformter Fermente [2]).

---

[1]) V. Hofmeister, Archiv f. Thierheilkunde 1881.

[2]) Am eingehendsten besprochen von Zuntz, landwirthschaftliche Jahrbücher, Bd. 8.

Dass bei gewissen Gährungsprocessen Cellulose in Lösung geht, hat zuerst wohl Mitscherlich beobachtet. Seitdem sind mehrfache analoge, mikroskopische Beobachtungen seitens der Botaniker hinzugekommen. Endlich hat Popoff für die Sumpfgasgährung im Kloakenschlamm es sehr wahrscheinlich gemacht, dass dabei Cellulose das vergährte Material sei. Als streng beweisend können seine Angaben darum nicht angesehen werden, weil in seinen Hauptversuchen (Gährungen von Cellulose versetzt mit etwas Kloakenschlamm) die entwickelten Gasmengen zu gering waren, um nicht auf Beimengungen (Lignin, incrustirende Substanzen), die jede auch sehr reine Cellulose noch enthalten kann, zurückgeführt werden zu können.

Im Verdauungskanale der Pflanzenfresser nun laufen intensive Gährungsprocesse ab. Sie sind kürzlich von mir bezüglich ihrer gasförmigen und flüchtigen Produkte untersucht worden[1]). Hierbei ergab sich zugleich das Resultat, dass sie ausserhalb des Körpers unter geeigneten Bedingungen in gleicher Weise sich fortsetzen wie in demselben. Darauf gestützt ging ich zur Entscheidung der Frage über: Ist die Lösung der Cellulose im Darmkanale Wirkung geformter oder ungeformter Fermente?

Eine Anzahl genau gewogener Proben, dem Pansen, Dünndarm oder Blinddarm eines eben getödteten Wiederkäuers entnommen, wurden in 3 Partien getheilt. Die erste wurde bei Körpertemperatur weiterer Gährung überlassen und deren normaler Verlauf durch Analyse der entwickelten Gase controllirt. Die zweite wurde ebenso behandelt, nur wurde deren Gährung durch Zusatz von Antiseptica, welche die Wirkung ungeformter Fermente nicht hemmen (Thymol, Chloroform) gehindert. In der dritten Partie wurden geformte und ungeformte Fermente durch Aufkochen sogleich zerstört. In allen dreien wurde sodann der Rohfasergehalt bestimmt und Folgendes erhalten.

Partie 2 und 3 stimmten in ihrem Gehalte an Rohfaser überein, Partie 1 aber ergab, wenn Pansen oder Blinddarminhalt verwendet worden war, constant geringere Werthe und zwar betrug beim Pansen die Abnahme bis zu 2 g = 35 pCt., beim Blinddarm 0.2 g = 6 pCt. Bei Anwendung von Dünndarminhalt war keine Abnahme zu bemerken.

Die hiermit für den Pansen und Blinddarminhalt gefundene Lösung der Cellulose steht gegenüber dem Lösungsvermögen des Darmes (bis zu 70 pCt.) zurück. Bedenkt man indess, dass in diesen Versuchen mit Material gearbeitet werden musste, das seine Gährung schon durchschnittlich zur Hälfte im Verdauungskanal durchgemacht hatte, dass ferner viele die Gährung im Darme begünstigende Momente, die fortwährende Neutralisation und Mischung des Inhalts, die Entfernung der gebildeten Produkte u. s. w. nicht nachgeahmt werden

[1]) Diese Berichte XIV, 2375.

können, so scheint es nicht ungerechtfertigt, wenn man die gewonnenen Resultate zum Schlusse verwerthet:

Die Lösung der Cellulose im Darme der Wiederkäuer ist ein Gährungsprocess, der im Pansen und im Blinddarm vor sich geht.

Zur Frage übergehend, welcher Gährungsprocess dies sei, gelangte ich bezüglich der Gährung im Pansen, auf deren Bearbeitung ich mich bisher beschränkte, nach verschiedenen Vorversuchen zu folgenden Ergebnissen:

Sterilisirt man durch mehrstündiges Erhitzen im Dampftopf auf 110° Flaschen, welche mit 1procentiger Fleischextraktlösung und Cellulose (Ganzzeug von feinstem Velinpapier oder gereinigte Baumwolle [Bruns'sche Watte]) gefüllt sind und versetzt sie, nach dem Erkalten auf 40°, mit etwas Panseninhalt, so beginnt in denselben nach einigen Tagen eine intensive Gährung, welche in den folgenden vierzehn Tagen reichliche Mengen von freien Säuren und mehrere Hundert Kubikcentimeter Gas liefert. Analog behandelte Controlflaschen, welchen keine Cellulose zugesetzt war, hingegen lieferten in derselben Zeit nur einige Kubikcentimeter Gas und sterilisirte Flaschen, beschickt mit Fleischextrakt und Cellulose ohne Pansenzusatz, verhielten sich ganz passiv. Analysirt man von Zeit zu Zeit die aus den mit Fleischextrakt, Cellulose und Panseninhalt beschickten Flaschen aufgefangenen Gase, so findet man, dass in denselben zwei Arten von Gährungen ablaufen können. Bei der einen wird während der ganzen Dauer der Entwickelung nur Kohlensäure und Wasserstoff, bei der anderen nur Kohlensäure und Grubengas gebildet. So weit ich sehe, tritt die erste Gährung ein, wenn die Fleischextraktlösung zu Anfang alkalisch reagirt, die zweite, wenn sie neutral ist.

Das hierbei vergährte Material kann nur Cellulose sein. Schon die ungefähre Berechnung des gasförmig entwickelten Kohlenstoffs ergiebt, dass derselbe einen erheblichen Bruchtheil der angewandten Baumwolle oder des Papiers ausmacht. Noch schlagender aber sind die Versuche, wenn man wenig Cellulose (1—2 g Papier oder Baumwolle) verwendet. Hier kann man mit freiem Auge fast von Tag zu Tag die Abnahme dieser Substanzen wahrnehmen und am Schlusse der Gährung findet man statt des Papiers oder der Baumwolle, die zuerst einen beträchtlichen Theil der Flasche als lockere Massen ausfüllten, nichts als einen geringen Bodensatz, bestehend aus kurzen, theilweise angefressenen Stücken von Pflanzenfasern und Bacterien (bei der Sumpfgasgährung breite, sehr kurze Stäbchen mit lebhafter Eigenbewegung).

Die erste Art der Cellulosegährung kommt im Organismus nicht vor, denn im Pansen wird normal kein Wasserstoff oder nur Spuren davon entwickelt, und die Quelle des im Dünndarm entwickelten Wasserstoffs ist nicht Cellulose. In der zweiten Art aber haben wir zweifelsohne die Gährung vor uns, welche auch im Pansen die Lösung

der Cellulose besorgt. Die Zusammensetzung der entwickelten Gase ist in beiden Fällen dieselbe. Der vollständige Beweis wird indess erst geliefert sein, wenn auch bezüglich der gebildeten Säuren Uebereinstimmung gefunden sein wird. Nach ihrer Kenntniss wird sich dann auch erst ein bestimmtes Urtheil über die Bedeutung der Cellulose als Nahrungsstoff fällen lassen. So viel lässt sich indess jetzt schon mit Sicherheit sagen: die gelöste Cellulose hat nicht den Werth eines Kohlenhydrates, wie bisher bei den Futterrechnungen anzunehmen gebräuchlich war, sondern einen viel geringeren. Ein grosser Theil wird bei dem Auflösungsprocesse in werthlose, gasförmige Produkte übergeführt und auch der Rest kann selbst im günstigsten Falle den Werth eines Kohlenhydrates nicht erreichen.

191. C. Willgerodt: Ueber die Einwirkung alkoholischer Kaliumhydroxydlösungen auf Paranitrochlorbenzol.

(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zuletzt berichtete ich über diesen Gegenstand (diese Berichte XIV, 2632); ich berühre denselben nochmals aus dem Grunde, weil es mir gelungen ist, die Darstellungsmethode der Paranitrophenoläther so zu modificiren, dass sie sich wohl allgemein anwenden lassen dürfte.

Das Paranitrophenetol wird als Hauptprodukt der Umsetzung bei der Einwirkung von Paranitrochlorbenzol auf äthylalkoholische Kalilauge am Rückflusskühler erhalten, wenn man den Alkohol gehörig mit Wasser versetzt.

100 ccm Alkohol (96 procentiger) wurden mit 50 ccm Wasser verdünnt; der so stark gewässerte Alkohol diente zur Aufnahme von 5 oder 10 g Paranitrochlorbenzol und weiter von 0.35 g Kaliumhydroxyd für 1 g des Chlorides. Ein in solcher Weise beschickter Kolben wurde im Wasserbade an einem Rückflusskühler längere Zeit erhitzt. Beim Kochen der Flüssigkeit tritt zunächst vollständige Lösung der festen Substanzen ein. — Nach sechsstündigem Erhitzen wurde ein mit 5 g des Chlorides in gedachter Weise beschickter Kolben auf dem Wasserbade erkalten gelassen; es schieden sich noch die langen, charakteristischen Nadeln des Paranitrochlorbenzols ab, wenngleich die Flüssigkeit eine gelbe Färbung angenommen hatte; aus diesem Grunde wurde das Kochen noch 6 Stunden fortgesetzt und darauf der Versuch wiederum unterbrochen. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung wurden nun weit kleinere Nadeln gewonnen, die, abgepresst und getrocknet, einen Schmelzpunkt von 43° zeigten; wurden dieselben

in Alkohol gelöst, so schieden sich zunächst lange, etwas gelbgefärbte Nadeln von Paranitrochlorbenzol (Schmelzpunkt 83°) aus. Diese Substanz wurde noch in einem solchen Maasse erhalten, dass daraus zu ersehen war, dass ihre vollständige Umsetzung unter den gestellten Bedingungen eine weit grössere Zeit als 12 Stunden in Anspruch nimmt.

Die von den bei 43° schmelzenden Krystallen abgegossene, stark gelb gefärbte, alkalisch reagirende Mutterlauge wurde mit Wasser versetzt; die dadurch ausgefällten, weissen, kurzen Nadeln zeigten einen Schmelzpunkt von 39°.

Durch diesen Vorversuch wurde mir angezeigt, dass sich das Paranitrophenetol in der That am Rückflusskühler unter günstigen Bedingungen bilden lässt: die niedrigen Schmelzpunkte der besprochenen Krystalle deuten auf verschiedene Gemische von Paranitrophenetol mit dem Ausgangsprodukte. — Beide Körper lassen sich schwierig durch fraktionirte Krystallisation, mit Leichtigkeit aber durch fraktionirte Destillation mit Wasserdämpfen von einander trennen.

Ein zweiter Versuch wurde in demselben Sinne mit 10 g Paranitrochlorbenzol ausgeführt; die Zeit des Erwärmens dauerte hier aber gegen 36 Stunden. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die alkoholisch wässrige Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Nach dem Filtriren wurde die feste, noch nasse Substanz in einen litergrossen, mit Ansatzrohr versehenen Destillirkolben gefüllt, mit Wasser übergossen und so der Destillation unterworfen. Die mit den Wasserdämpfen übergehenden festen Körper wurden fraktionirt in grossen U-Röhren, die in einem Becherglase durch Wasser gekühlt wurden, aufgefangen und zwar in der Weise, dass die Destillation dann unterbrochen wurde, wenn sich in der Auffangeröhre ungefähr 50 ccm Wasser angesammelt hatten.

Nach dem Lösen und Umkrystallisiren der so gewonnenen Uebergangsprodukte aus Alkohol zeigten die Krystalle der einzelnen Fraktionen folgende Schmelzpunkte:

Fraktion I: Krystallisation vom Boden des Gefässes 45 — 50°, Krystallisation vom Rande des Gefässes 40 — 60°.

Fraktion II: Krystallisation vom Boden des Gefässes 57°, Krystallisation vom Rande des Gefässes 40 — 45°.

Fraktion III: 57 — 58°, Fraktion IV: 57 — 58°.

Fraktion V: 59°, Fraktion VI + VII + VIII: 59°.

Diese Tabelle spricht für die Vorzüglichkeit der fraktionirten Destillation mit Wasserdämpfen, wenn ein Gemisch von Paranitrophenetol und *p*-Nitrochlorbenzol vorliegt. Schon bei der Fraktion V. wird vollständig reines *p*-Nitrophenetol erhalten. Aus diesem Grunde wurden denn auch die Destillate der VI., VII. und VIII. Fraktion vereinigt, in Alkohol gelöst und zur Krystallisation hingestellt; nach

längerem Stehen der Lösung schieden sich aus derselben sehr grosse, dicke, fast weisse Prismen ab. Nach der VIII. Fraktion gingen nur noch Spuren von *p*-Nitrophenetol über, die durch übergerissenes Dichlorazoxybenzol gelb gefärbt wurden.

Das im Kolben restirende Dichlorazoxybenzol wurde aus Eisessig umkrystallisirt; es schmolz gegen 156°.

Die gelben Mutterlaugen, die anfangs beim Ausfällen des *p*-Nitrophenetols u. s. w. gewonnen worden waren, wurden eingedampft, mit Salzsäure versetzt und darauf mit Aether ausgeschüttelt; durch Umkrystallisiren der braungelben, festen Substanz aus Alkohol wurden lange, nur noch gelblich gefärbte Nadeln von *p*-Nitrophenol erhalten, deren Schmelzpunkt gegen 114° lag.

Das Paranitranisol lässt sich in derselben Weise wie das *p*-Nitrophenetol bilden. Auch hier wurden 100 ccm Holzgeist mit 50 ccm Wasser und darauf mit 5 g *p*-Nitrochlorbenzol und 1.7 g Kaliumhydroxyd versetzt. Nach 3- bis 4tägigem Kochen der Substanzen am Rückflusskühler wurde constatirt, dass das Chlorid noch nicht vollständig umgesetzt war, dass sich aber als Hauptprodukt das bei 52° schmelzende *p*-Nitranisol gebildet hatte. — Als Nebenprodukte sind auch hier Dichlorazoxybenzol und *p*-Nitrophenolkalium zu verzeichnen; es ist aber zu bemerken, dass die erste Verbindung nur in geringen Mengen auftritt.

Die Reindarstellung des Paranitranisols geschah durch fraktionirte Destillation mit Wasserdämpfen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol, wodurch lange, dünne, fast wasserhelle Prismen erhalten wurden.

Mit diesen Versuchen sind die Arbeiten über die Einwirkung von Paranitrochlorbenzol auf alkoholische Kaliumhydroxydlösungen zu einem bestimmten Abschluss gelangt; die dadurch gewonnenen, zum Theil recht interessanten Resultate seien hier kurz zusammengefasst:

1. Kaliumhydroxydlösungen, dargestellt mit Hülfe absoluter oder doch hochprocentiger Alkohole, wirken auf das *p*-Nitrochlorbenzol immer, wenn auch mehr oder weniger, reducirend ein und zwar so, dass bei Temperaturen von unter 100° bis ungefähr 130° Dichlorazoxybenzol, bei Temperaturen aber von 150 bis 200° Dichlorazobenzol entsteht.

2. Das Reduktionsvermögen verschiedener alkoholischer Kaliumhydroxydlösungen ist verschieden bei der Einwirkung auf *p*-Nitrochlorbenzol. Von den drei von mir in dieser Hinsicht bis jetzt geprüften Alkoholen scheint der Allylalkohol die grösseste reducirende Wirkung auszuüben. Schliesst man denselben im Verein mit festem Kaliumhydroxyd und *p*-Nitrochlorbenzol in Glasröhren ein, so erfolgt bald, ohne dass man die Röhre erwärmt, ein wallendes Sieden des

Allylalkohols und es bildet sich Dichlorazoxybenzol; erhitzt man dann später die Röhre noch auf ca. 200°, so gewinnt man Dichlorazobenzol; ein *p*-Nitrophenylallyläther konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden: derselbe könnte sich also höchstens in sehr geringen Mengen gebildet haben. — Auf den Allylalkohol folgt hinsichtlich der reducirenden Wirkung der Aethylalkohol in Gegenwart von Kalihydrat; indem er sich oxydirt, führt er das Nitroprodukt mit Leichtigkeit in die Azoxyverbindung über und gestattet nur eine spurenhafte Bildung von *p*-Nitrophenetol, wenn er nicht mit Wasser verdünnt wird.

Der Methylalkohol zeigt das geringste Reduktionsvermögen von diesen drei Alkoholen, er liefert, selbst im absoluten Zustande angewandt, immer eine ansehnliche Menge von *p*-Nitranisol neben Dichlorazoxybenzol.

3. Die reducirende Wirkung einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung auf *p*-Nitrochlorbenzol kann durch Verdünnung mit Wasser ganz bedeutend abgeschwächt, in manchen Fällen vielleicht ganz aufgehoben werden. Stark mit Wasser verdünnte alkoholische Kaliumhydroxydlösungen liefern, mit *p*-Nitrochlorbenzol am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, *p*-Nitrophenoläther als Hauptprodukt. Die Entstehung dieser Aether kann man auf zweierlei Weise deuten: man kann annehmen, dass sich selbst in mit Wasser stark versetzten alkoholischen Kalihydratlösungen Kaliumalkoholate befinden, die sich mit dem Chlorid umsetzen, oder aber — und dies ist wohl das Zutreffendere — dass sich das Chlor des Nitrochlorbenzols mit dem Hydroxylwasserstoff des Alkohols zu Salzsäure vereinigt, damit das Kalihydrat unter Wasserbildung neutralisirt werde:

α. $C_6H_4(NO_2)Cl + HOC_2H_5 = C_6H_4(NO_2)OC_2H_5 + HCl.$

β. $HCl + KOH = KCl + H_2O.$

4. Bei der Einwirkung verdünnter alkoholischer Kaliumhydroxydlösungen auf *p*-Nitrochlorbenzol am Rückflusskühler bildet sich immer, auch selbst dann, wenn nur 1 Molekül Kalihydrat gegeben wird, *p*-Nitrophenolkalium; dasselbe entsteht entweder dadurch, dass sich das Chlorid mit dem Kalihydrat umsetzt, oder dadurch, dass ein Theil des sich bildenden Aethers durch die Lauge verseift wird; möglicher Weise finden auch beide Processe nebeneinander statt.

Freiburg i. B., den 17. April 1882.

192. E. Erlenmeyer und A. Lipp: Ueber Phenyl-α-amidopropionsäure (Phenylalanin).

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

Bei weiterer Verfolgung unserer Untersuchung über α-Substitutionsprodukte der Phenylpropionsäure haben wir von dem Phenyläthylaldehyd ausgehend[1]) auch die Phenyl-α-amidopropionsäure dargestellt, um sie in ihren Eigenschaften mit der Amidohydrozimmtsäure zu vergleichen, welche Posen[2]) durch Einwirkung von Ammoniak auf das Bromwasserstoffadditionsprodukt der Zimmtsäure erhalten hat.

Die Phenyl-α-amidopropionsäure krystallisirt in perlglänzenden, durchscheinenden Blättchen oder kleinen, flachen Prismen; in grösseren Krystallen konnte sie nicht erhalten werden. Bei raschem Erhitzen sublimirt ein Theil unzersetzt, ein anderer Theil zersetzt sich unter Entwicklung alkalisch reagirender Dämpfe und der Rückstand davon schmilzt zu einer gelben Flüssigkeit. Bei langsamem Erhitzen verflüchtigt sich die α-Amidosäure, ohne zu schmelzen, fast ganz ohne Zersetzung und bildet ein wolliges Sublimat (Posen's Verbindung schmilzt constant bei 120 bis 121°). Von Alkohol, selbst von kochendem wird sie nur äusserst wenig gelöst. (Posen's Verbindung löst sich sehr leicht in Alkohol.)

Unsere Säure lässt sich sehr leicht in krystallisirbare Salze sowohl mit Säuren, als mit Basen überführen, während Posen[3]) von seiner Säure unter ganz besonderen Vorsichtsmaassregeln nur eine Chlorwasserstoffverbindung erhalten konnte.

Wir haben von unserer Säure das chlorwasserstoffsaure Salz ($C_9H_{12}NO_2Cl$) und dessen Platinchloridverbindung [$(C_9H_{12}NO_2)_2PtCl_6 + (H_2O)_2$], das salpetersaure ($C_9H_{12}NO_2NO_3$) und das schwefelsaure Salz [$(C_9H_{12}NO_2)_2SO_4$], dargestellt und untersucht. Beim Behandeln unsererer Säure mit Schwefelsäure in derselben Weise wie Posen (l. c. 98) sein Phenyllactimid dargestellt hat, fand keinerlei Ausscheidung statt.

Andererseits haben wir ohne jede Schwierigkeit das Silbersalz ($C_9H_{10}NO_2Ag$) und das Kupfersalz [$(C_9H_{10}NO_2)_2Cu + (H_2O)_2$] gewinnen können.

Unsere Säure ist ausserdem noch sehr wesentlich dadurch von der von Posen unterschieden, dass sie sich wiederholt mit Salz-

---

[1]) Diese Berichte XII, 1610 u. XIII, 303.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 195, 143.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 200, 97.

säure abdampfen lässt, ohne die geringste Menge von Salmiak zu bilden.

Es ist hiernach wohl kaum mehr eine Frage, dass die Säure, welche Posen dargestellt hat, Phenyl-β-amidopropionsäure und das als Ausgangspunkt benutzte Bromwasserstoffadditionsprodukt der Zimmtsäure Phenyl-β-brompropionsäure ist.

---

193. W. Zorn: Ueber die Basicität der untersalpetrigen Säure.

(Eingegangen am 23. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit[1]) berichtete ich über die Verbindung, welche durch Einwirkung von Jodäthyl auf Nitrosylsilber entsteht und welche ich in Berücksichtigung ihrer Eigenschaften Diazoäthoxan nannte. Ihre Zusammensetzung, Dampfdichte und chemisches Verhalten führen auf ungezwungene Weise zu der Formel:

$$C_2H_5 - O - N = N - O - C_2H_5,$$

welche ebenso gut als die einer Diazoverbindung wie als die eines Esters aufgefasst werden kann. Bei letzter Auffassung würde sich sofort die zweibasische Natur der dem Nitrosylsilber zu Grunde liegenden untersalpetrigen Säure ergeben, welche die Zusammensetzung

$$H - O - N = N - O - H$$

haben müsste.

Die Eigenschaften des Diazoäthoxans aber, welche vollständig die einer Diazoverbindung sind, sowie die Unmöglichkeit, durch Verseifung aus demselben Nitrosylverbindungen zurückzugewinnen, veranlassten mich, dasselbe für eine wirkliche Diazoverbindung und nicht für den Ester der zweibasischen untersalpetrigen Säure anzusehen.

Keinenfalls war ein sicherer Rückschluss von dem Molekulargewicht des nach Esterart entstehenden Diazoäthoxans auf die Basicität der untersalpetrigen Säure möglich und ich suchte daher auf anderen Wegen das Molekulargewicht der letzteren zu ermittteln.

Es war denkbar, dass ein saurer Ester der untersalpetrigen Säure bereits bekannt war, ohne als solcher erkannt worden zu sein.

Es ist dies die von Frankland[2]) entdeckte, durch Einwirkung von Stickoxyd auf Zinkäthyl entstehende Dinitroäthylsäure, welche sowohl in freiem Zustande, besonders aber in Form von Salzen gut bekannt ist. Ihre empirische Zusammensetzung ist

$$C_2H_6N_2O_2$$

---

[1]) Diese Berichte XI, 1630 und Habilitationsschrift, Zürich 1879.

[2]) Ann. 99, 369.

und da über ihre Constitution nichts feststeht, so war auch folgende

$$C_2H_5 \cdots O \cdots N = N \cdots O \cdots H$$

möglich, welche als die eines sauren Esters der zweibasischen untersalpetrigen Säure aufgefasst werden kann. In diesem Falle müsste aus dinitroäthylsauren Salzen durch Verseifung die so äusserst leicht erkennbare Nitrosylgruppe abgespalten werden können.

Behandelt man dinitroäthylsaures Zink mit alkoholischem Kali, so findet schon bei geringer Temperaturerhöhung eingreifende Zersetzung statt, wobei ammoniakalische Dämpfe entweichen. In der Lösung ist jedoch nicht die geringste Spur von untersalpetriger Säure nachzuweisen[1]), woraus hervorgeht, dass die Dinitroäthylsäure in keiner Beziehung zur untersalpetrigen Säure steht.

Es blieb also nur übrig zu untersuchen, ob saure, untersalpetrigsaure Salze (oder solche mit mehreren Metallen) existiren und sich darstellen lassen. Mit negativem Erfolge habe ich derartige Versuche mit einer Reihe von Metallen angestellt; beim Zusammenbringen von freier untersalpetriger Säure mit untersalpetrigsaurem Kalium,- Natrium,- Thallium-Silber kann kein neues Salz gewonnen werden; das untersalpetrige Silber wird zwar gelöst, was für die Bildung eines sauren Salzes spricht, beim Verdampfen hinterbleibt aber nur das ursprüngliche Salz.

Dagegen kann aus untersalpetrigsaurem Baryum saures untersalpetrigsaures Baryum gewonnen werden, wie folgende Versuche beweisen.

Untersalpetrigsaures Baryum entsteht beim Vermischen der Lösungen von untersalpetrigsaurem Natrium (aus AgNO und NaCl) und einem Barytsalz als weisser, voluminöser, in kürzester Zeit deutlich krystallinisch werdender Niederschlag, wenn die Lösungen auch nur einigermassen concentrirt sind; vermischt man sehr verdünnte Lösungen beider Salze, so entstehen nach kurzer Zeit prachtvolle, oft centimeterlange Nadeln von reinem untersalpetrigsaurem Baryum.

---

[1]) Die Zersetzungsprodukte sind: Aethylamin und salpetersaures Salz. Diese Zersetzung erinnert an das Zerfallen des Isocyansäureäthylesters durch Kali in Aethylamin und kohlensaures Salz und dürfte daher die Dinitroäthylsäure ebenfalls als Imid aufzufassen sein und ihr die Formel

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ NO_2 \cdots N, \\ H \end{matrix}$$

das ist Aethylnitroimid, zukommen. Hiermit steht auch die durch Zuckschwerdt beobachtete Reduktion der Dinitroäthylsäure zu Aethylamin (und NH_3 oder NH_2OH?) in Uebereinstimmung. Versuche, aus Aethylnitrosamin durch Oxydation den Ester der Dinitroäthylsäure zu erhalten, waren ohne Erfolg, da das Nitrosamin sich auch gegen die stärksten Oxydationsmittel indifferent verhält.

Dieses Salz ist in Wasser fast absolut unlöslich, zersetzt sich mit diesem bei längerem Stehen, noch rascher beim Erwärmen, indem Stickoxydul entweicht und Barythydrat sich bildet, ebenso wird es in nicht vollkommen trockenem Zustande durch die Kohlensäure der Luft vollständig zersetzt.

Es löst sich in concentrirten Säuren unter Zersetzung und stürmischer Stickoxydulentwickelung, dagegen leicht und ohne Zersetzung in verdünnter Essigsäure, aus welcher Lösung es durch Neutralisation mit Ammoniak oder Barytwasser unverändert wieder gefällt wird. Diese Eigenschaft ermöglicht die sehr leichte und rasche Reinigung des Salzes von zufälligen Beimengungen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2586 g Substanz gaben 0.3078 g $BaSO_4$ = 69.9 pCt. Ba. Die Formel $Ba<^{NO}_{NO}$ verlangt 69.6 pCt. Ba;

ferner gaben 0.2753 g Substanz nach dem Lösen in verdünnter Essigsäure, Versetzen mit Silbernitrat und nachheriger Neutralisation mit Ammoniak ($AgNO$ ist in verdünnter Salpetersäure löslich) 0.3846 g $AgNO$ entsprechend

30.37 pCt. NO, während obige Formel verlangt 30.4 pCt. NO.

Das Salz hat also die erwartete Zusammensetzung und ist neutrales, untersalpetrigsaures Baryum.

Wird nun diesem in Wasser suspendirten Salz allmählich verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, so bildet sich ein in Wasser leicht lösliches Barytsalz und die Reaktion der Lösung bleibt neutral, so lange nicht mehr als 1 Aequivalent Schwefelsäure auf 2 Aequivalente Barytsalz zugesetzt ist, bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure wird dieselbe stark sauer, während reichliche Mengen Baryt in Lösung sich befinden. Die eben noch neutrale Lösung liefert auf Zusatz von Ammoniak oder Barytwasser den Niederschlag von reinem neutralen untersalpetrigen Baryum von obiger Zusammensetzung zurück, enthält also saures untersalpetrigsaures Baryum, da keine andere Säure als untersalpetrige Säure in der Lösung vorhanden ist. Die Lösung des sauren, untersalpetrigsauren Baryums zeigt die Zersetzbarkeit der Lösungen aller untersalpetrigsauren Salze in hohem Maasse. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt Entwickelung von Stickoxydul und die Ausscheidung von schön krystallisirendem, neutralem untersalpetrigsauren Baryum. Noch rascher tritt diese Zersetzung bei gelindem Erwärmen ein.

Aus diesem Grunde ist es unmöglich, das saure Salz durch Eindampfen der Lösung frei von durch Zersetzung daraus entstehendem neutralen Salz zu erhalten. Selbst beim Eindampfen concentrirter

Lösungen des sauren Salzes im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid findet Gasentwickelung und Ausscheidung geringer Mengen des neutralen Salzes statt, dagegen besteht der grössere Theil des Rückstandes aus langen Krystallnadeln von anderem Habitus als dem des neutralen Salzes, welche sich leicht in Wasser lösen und dann die Reaktionen der ursprünglichen Lösung zeigen, also offenbar das krystallisirte, saure Salz sind. Bei der Unmöglichkeit dieses in festem Zustande vollkommen unzersetzt zu erhalten, war dessen Analyse nicht ausführbar, dagegen ist die wässerige Lösung nicht so zersetzlich, als dass nicht in derselben bei raschem Operiren die Feststellung der Aequivalente von Basis und Säure mit der nöthigen Genauigkeit vorgenommen werden kann.

Ich verfuhr folgendermaassen: Eine beliebige Menge reines neutrales untersalpetrigsaures Baryum (etwa 1—2 g) wurde in Wasser suspendirt und mit etwas weniger als $^1/_2$ Aequivalent verdünnter Schwefelsäure versetzt, geschüttelt und die neutrale Flüssigkeit möglichst rasch in eine Lösung von Silbernitrat hineinfiltrirt. Hierbei entsteht sofort der Niederschlag von Nitrosylsilber und die Lösung wird von freier Salpetersäure sauer. Auch hier muss durch genaues Neutralisiren mit Ammoniak das Lösen von Nitrosylsilber in Salpetersäure verhindert werden und man erhält dann sämmtliche in Lösung gewesene untersalpetrige Säure als Silbersalz, welches auf gewogenem Filter gesammelt wird. Im Filtrat ist sämmtliches an die untersalpetrige Säure gebunden gewesenes Baryum, welches auf die gewöhnliche Weise bestimmt wurde. Durch Division beider Zahlen durch die resp. Verbindungsgewichte erhält man das Verhältniss der Aequivalente der Componenten.

So wurde erhalten aus einem Quantum frisch bereiteter Lösung des sauren Salzes:

0.8401 g $AgNO$ und 0.3508 g $BaSO_4$.

In der Lösung verhält sich also:

NO : Ba wie 60.8 : 15.06 oder
wie 4.03 : 1.

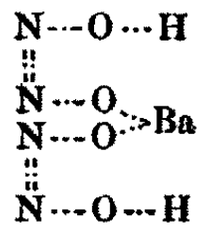
Aus einer anderen Portion frischer Lösung wurde erhalten:
0.6487 g Ag (durch Glühen des Nitrosylsilbers) und 0.3508 g $BaSO_4$.

Hieraus folgt das Verhältniss:

NO : Ba wie 60.65 : 15.17 oder
wie 3.998 : 1.

In der Lösung dieses Salzes finden sich also auf 1 Aequivalent Baryum 4 Aequivalente untersalpetrige Säure, während im neutralen Salze auf 1 Aequivalent Baryum nur 2 Aequivalente Säure kommen.

Es folgt daraus, dass das aus dem neutralen Salze durch Säurezusatz erhaltene wasserlösliche Salz ein saures ist, ihm also die Formel



zukommt.

Aus der Existenz eines sauren Salzes der untersalpetrigen Säure von obiger Zusammensetzung folgt die zweibasische Natur der untersalpetrigen Säure.

Heidelberg, 22. April 1882.

---

194. James Eisenberg: Ueber Mesidin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXVII.]

(Eingegangen am 24. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Identität der Basen von der Zusammensetzung $C_9H_{11}NH_2$, welche von Fittig und Storer [1]) durch Reduktion der Mononitroverbindung des Mesitylens, von Hofmann [2]) aus Anilin durch Erhitzen mit Methylalkohol unter Druck auf sehr hohe Temperatur erhalten wurden, wies letzterer [3]) nach, nachdem von Ladenburg [4]) sowohl wie von Biedermann und Ledoux [5]) grössere Mengen dargestellt und die Eigenschaften dieser Verbindung näher präcisirt worden waren.

Ich habe versucht einen Ueberblick über alle unter den verschiedensten Namen bekannten Basen von derselben Zusammensetzung zu verschaffen, (Inauguraldissertation des Verfassers, Berlin 1882) wobei sich dieselben als die Amidoderivate folgender Kohlenwasserstoffe zeigten. Das Cumidin von Nicholson [6]) und Cahours [7]), auch Amidocumol und Cumenylamin genannt, leitet sich vom Isopropylbenzol (Cumol) ab; das Cumidin (Pseudocumidin) von Schaper [8]) vom

---

[1]) Fittig und Storer, Ann. Chem. Pharm. 147, 1. Storer, Inaug.-Dissertation, Göttingen 1867.

[2]) Diese Berichte V, 715.

[3]) Diese Berichte VIII, 61.

[4]) Diese Berichte VII, 1133.

[5]) Diese Berichte VIII, 57.

[6]) Ann. Chem. Pharm. 65, 58.

[7]) Ann. Chem. Pharm. 64, 396. Jahresbericht III, 492.

[8]) Jahresberichte 1867, 698. Zeitschrift f. Chemie 1867, 12.

Pseudocumol, einem unsymmetrischen Trimethylbenzol (1 . 3 . 4); das Cumidin, welchem wir unter den verschiedensten Namen, Amidomesitylen, Mesitylenamin, Mesitilidin begegnen und welches jetzt als Mesidin eine specielle Bezeichnung findet, leitet sich vom Mesitylen, dem symmetrischen Trimethylbenzol, analog wie das Anilin vom Benzol, ab.

Durch liebenswürdige Vermittelung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann wurde mir von Hrn. Dr. C. A. Martius eine Quantität Rohcumidin zur Verfügung gestellt, welches das Produkt der Einwirkung von salzsaurem Xylidin auf Methylalkohol war, welche 24 Stunden bei 20 Atmosphärendruck auf 250° erhitzt wurden. So war mir Gelegenheit gegeben, einige neue Derivate des Mesidins kennen zu lernen, die ich hier in Kurzem mittheilen will.

Das Rohprodukt wurde mit Salzsäure behandelt, filtrirt und die Lösung mit Natronlauge übersättigt. Durch Uebertreiben mit Wasserdampf erhielt man ein farbloses, zu Boden sinkendes Oel, welches nach dem Trocknen über Chlorcalcium und mehrmaligem Fraktioniren constant bei 225—227° siedete. Eine Analyse sowohl wie eine Platinbestimmung des schön krystallisirenden Platindoppelsalzes bestätigte dieses Oel als Mesidin.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Mesidin.

Beim Digeriren von Schwefelkohlenstoff mit Mesidin, in der Absicht den Dithioharnstoff darzustellen, bemerkte ich die Bildung zweier verschiedenen Körper, je nach der Länge der Einwirkung und des Zusatzes von alkoholischem Kali.

Erhitzt man Mesidin mit der doppelten Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff unter Zusatz eines erbsengrossen Stückes Alkali und Alkohol, soviel zur Lösung des letzteren nothwendig, auf dem Sandbad mit aufsteigendem Kühler, so bildet sich unter Entweichen von Schwefelwasserstoff das Mesitylsenföl. Dasselbe wird durch Verdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs und Eingiessen in Wasser als fester Körper erhalten, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, und krystallisirt in schönen, langen, glänzenden Nadeln, vom Schmelzpunkt 64°.

	Theorie für $C_8H_3(CH_3)_3N = CS$	Versuch I.	II.	III.	
C	67.79	67.553	—	—	pCt.
H	6.22	6.53	—	—	»
N	7.91	—	8.25	—	»
S	18.07	—	—	17.81	»

Die Ausbeute an Senföl bei dieser Reaktion ist eine nahezu theoretische. 30 g Mesidin lieferten 25 g Senföl und noch 10 g Mesidin wurden wieder gewonnen.

Diese eigenthümliche Senfölbildung veranlasste mich analoge Versuche mit den kohlenstoffärmeren Aminen anzustellen, wobei sich ergab, dass sich bei allen ebenfalls Senföl bildet, jedoch nur in ganz geringer Menge.

Erhitzt man Mesidin und Schwefelkohlenstoff zu gleichen Molekülen ohne Zusatz von Alkali in derselben Weise, so scheidet sich, wenn man das Reaktionsprodukt in Wasser giesst, ein fester Körper aus, der aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt, die erst bei 196° schmelzen, und der Analyse nach ist es der Dimesitylthioharnstoff (Sulfocarbmesidilid).

	Theorie für $CS<^{NHC_6H_2(CH_3)_3}_{NHC_6H_2(CH_3)_3}$	Versuch I.	II.	III.	
C	73.08	72.75	—	—	pCt.
H	7.69	7.806	—	—	»
N	8.97	—	—	—	»
S	10.26	—	10.59	10.24	»

Derselbe Körper wurde mit Leichtigkeit durch Digeriren von Mesitylsenföl und Mesidin in alkoholischer Lösung erhalten, und giebt auch durch Destilliren mit concentrirter Phosphorsäure im Wasserdampfstrom wider umgekehrt das Senföl. Letzteres besitzt alle den Senfölen charakteristischen Eigenschaften und bildet besonders mit den Aminen leicht substituirte Harnstoffe.

Ein Versuch, mittels Phosphorpentachlorid ein chlorirtes Senföl zu erhalten, gelang nicht, wie auch die Theorie voraussehen lässt, da die Methylgruppen im Mesidin die Stellung 1 . 3 . 5 einnehmen und daher die Amidogruppe der Mercaptangruppe nicht benachbart sein kann, was zur Bildung eines solchen Körpers nothwendig.

Mesitylthioharnstoff.

Dieser Körper entsteht leicht durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Mesidin mit Ammoniak im Wasserbade. Aus dem Reaktionsprodukt scheidet Wasser einen weissen Körper aus, der in Alkohol gelöst, sich aus demselben in perlmutterglänzenden Blättchen absetzt, die bei 222° schmelzen.

	Berechnet für $CS<^{NH_2}_{NHC_6H_2(CH_3)_3}$	Gefunden I.	II.	
C	61.86	61.57	—	pCt.
H	7.22	7.56	—	»
S	14.43	—	14.405	»

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, heissem Alkohol, unlöslich in Wasser. Mit Platinchlorid bildet sie ein gut krystallisirendes Doppelsalz.

Mesitylphenylthioharnstoff.

Mesitylsenföl wurde mit Anilin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, welche weisse Nadeln bilden, die bei 193° schmelzen. Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Theorie	Versuch
S	11.85	11.628 pCt.

Auf analoge Weise erhielt ich mit *o*-Toluidin den Mesityl-*o*-tolylthioharnstoff; derselbe unlöslich in Wasser, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 167° schmelzen.

	Theorie	Versuch
S	11.267	11.13 pCt.

Guanidinderivate.

Um guanidinartige Körper zu erhalten, wurde der Dimesitylthioharnstoff bei Gegenwart von Ammoniak entschwefelt. Dies geschah, indem man denselben in alkoholischem Ammoniak löste und bei Zusatz von Bleioxyd in grossem Ueberschuss im Wasserbade so lange erhitzte, bis sich alles Bleioxyd als schwarzes Bleisulfuret abgeschieden. Nach dem Abfiltriren von letzterem krystallisirte ein Körper aus der Lösung, der nochmals aus Alkohol umkrystallisirt in mikroskopisch kleinen Prismen anschoss, deren Schmelzpunkt bei 218° lag. Eine Stickstoffbestimmung charakterisirte ihn als Dimesitylguanidin (Melmesidin).

	Berechnet für $CNH<^{NHC_6H_2(CH_3)_3}_{NHC_6H_2(CH_3)_3}$	Gefunden
N	14.23	14.21 pCt.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; ist eine einsäurige Base, löst sich in heisser Salzsäure und wird durch Ammoniak krystallinisch ausgefällt.

Wird die Entschwefelung in Gegenwart von Mesidin vorgenommen, so erhält man das Trimesitylguanidin.

Die Entschwefelung geschieht am besten in alkalischer Lösung durch Bleioxyd. Das Guanidin erhält man in Kryställchen unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, die bei 225° schmelzen.

	Berechnet für $C<^{NHC_6H_2(CH_3)_3}_{=NC_6H_2(CH_3)_3}$ $^{NHC_6H_2(CH_3)_3}$	Gefunden
C	81.36	81.26 pCt.
H	8.47	8.35 »

Einwirkung von Alkohol auf Mesitylsenföl.

In der Absicht ein halbgeschwefeltes Urethan darzustellen, wurde Mesitylsenföl mit absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr digerirt.

Dabei beobachtete ich, dass bei dieser Einwirkung neben dem gewünschten Produkt sich noch ein anderer Körper bildet, und zwar hängt die Bildung des letzteren von der Temperatur ab, bei welcher man operirt.

Wurde bei 140° digerirt, so war beim Oeffnen der Röhre kein Druck in derselben und die klare, dunkle Flüssigkeit löste sich beinahe vollkommen in heissem Barytwasser. Auf Zusatz von Salzsäure trübte sich die klare Lösung und nach dem Ausschütteln mit Aether und Abdunsten desselben hinterblieb ein gelbes, unangenehm riechendes Oel, welches zu feinen Nadeln erstarrte. Der Körper war, wie die Analyse bestätigt, das Mesityläthylsulfurethan.

	Theorie für $C_6H_2(CH_3)_3N\cdots C<^{SH}_{OC_2H_5}$	Versuch I	Versuch II
C	64.58	64.806	— pCt.
H	7.62	7.617	— »
S	14.35	—	14.45 »

Es ist löslich in Alkohol und Aether, beim Erwärmen in Natronlauge und Barytwasser; Säuren fällen aus den zwei letzten Lösungen wieder aus. So erhält man den Körper reiner als durch Umkrystallisiren, er schmilzt constant bei 88°.

Es bildet analog den salzartigen Verbindungen in der Phenyl-, Tolyl- und Naphtylreihe die entsprechenden Quecksilber-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze und zeigt so abermals die Richtigkeit der von C. Liebermann[1]) aufgestellten Constitutionsformel der Sulfurethane.

Um den bei der Einwirkung von Alkohol auf Senföl entsprechenden zweiten Körper zu erhalten, wurde bei höherer Temperatur 180 bis 190° und unter Vermeidung eines Ueberschusses von Alkohol digerirt; beim Oeffnen der Röhre war ein starker Druck bemerkbar, es entwich Schwefelwasserstoff und machte sich ein sehr penetranter Geruch bemerkbar. Den Inhalt der Röhre bildete eine dunkle, braune Flüssigkeit und Krystalle, es löste sich nun ein ganz kleiner Theil in Barytwasser. Dieser Rückstand liess sich bei näherer Untersuchung als Dimesitylthioharnstoff erkennen. Die Bildung des letzteren lässt sich leicht durch den Wassergehalt des Alkohols erklären; es spaltet sich Mesidin ab und das dabei entstehende Kohlenoxysulfid wird zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Analoge Versuche in der Phenylreihe ergaben zwar auch die Bildung eines zweiten Körpers

[1]) Diese Berichte XIII, 682.

neben dem Sulfurethan; derselbe verharzt jedoch sehr leicht und konnte nicht als Diphenylthioharnstoff charakterisirt werden.

Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Mesidin.

Neben der Bildung der Urethane aus den dem Senföl entsprechenden Oxyverbindungen, den Isocyansäureäthern, mittels überschüssigem Alkohol entstehen dieselben mit Leichtigkeit mit Hülfe des Aethylchlorocarbonats, welche Reaktion zuerst von Dumas[1]) und später von Wilm und Wischin[2]) und von Hofmann[3]) eingehend untersucht wurde.

20 g Mesidin, in dem fünffachen Volumen wasserfreien Aether gelöst, liess man 10 g Chlorkohlensäureäther hinzutropfen. Nachdem unter guter Abkühlung die ganze Menge eingetragen worden war, hatte sich eine reichliche Menge von salzsaurem Mesidin ausgeschieden, welcher Niederschlag sich bei Abkühlung nach einiger Zeit vermehrt. Die hierauf vom salzsauren Salz abfiltrirte Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein braunes nach Früchten riechendes Oel, das in Salzsäure gegossen nach kurzer Zeit fest wird, indem sich das überschüssige Mesidin als salzsaures Salz auflöst. Der so erhaltene Körper ist das Mesitylurethan. Dasselbe löst sich in viel heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in prachtvollen, langen, farblosen Nadeln, es löst sich ferner mit grösster Leichtigkeit in Alkohol und Aether. Um das Urethan zur Analyse rein zu erhalten, wurde es mit Wasserdampf übergetrieben, und so ein farbloses Oel erhalten, welches unter der Luftpumpe nach einiger Zeit zu schönen Nadeln erstarrt, die den Schmelzpunkt 61—62° zeigen.

	Berechnet für $CO\langle^{NHC_6H_2(CH_3)_3}_{OC_2H_5}$	Gefunden
C	69.57	69.72 pCt.
H	8.21	8.09 »

Das Urethan lässt sich nicht unzersetzt destilliren, es tritt beim Erhitzen desselben der charakteristische Geruch des Cyanats auf, zu welchem es sich zersetzt.

Das Mesitylcyanat erhält man am besten durch Destilliren des Urethans mit wasserfreier Phosphorsäure. Man verfährt am besten so, dass man nur in kleinen Quantitäten (5 g) operirt und destillirt das Urethan aus einer Retorte, mit Kühler versehen, mit der doppelten Gewichtsmenge Phosphorsäureanhydrid; man muss dabei Sorge tragen, dass alle zur Anwendung kommenden Apparate sowohl wie Agentien

---

[1]) Annales d. chim. et phys. XIV [2], 232.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 147, 157.
[3]) Diese Berichte III, 656.

ganz trocken sind. Es destillirt, wenn man mit dem Erhitzen langsam vorgeht, eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die schon nach zweimaligem Fraktioniren ein bei 218—220° übergehendes Liquidum lieferte, welches die Analyse als Cyanat bestätigte.

	Theorie für $N(CO)C_6H_2(CH_3)_3$	Versuch
C	74.54	73.98 pCt.
H	6.83	6.80 »

Die Verbrennung muss sofort nach dem Fraktioniren vorgenommen werden, da die Flüssigkeit beim Stehenlassen sich nach kurzer Zeit trübt und eine weisse gallertartige Masse ausscheidet. Wenn man vorsichtig operirt, sind die Ausbeuten an Urethan sowohl wie an Cyanat nahezu theoretische. Wie das Senföl dieser kohlenstoffreicheren Reihe nicht mehr den stechenden charakteristischen Geruch in dem Maasse wie das Phenylsenföl besitzt, so ist auch beim Cyanat derselbe schon sehr gelindert. Die Reaktionsfähigkeit ist aber dieselbe und auch hier eine ganz hervorragende. Mit Alkohol zusammengesetzt reproducirt es Urethan, mit Ammoniak und seinen Derivaten vereinigt es sich zu substituirten Harnstoffen. Mit Mesidin erstarrt es sofort unter starker Wärmentwicklung zu einem festen Körper, der sich in heissem Alkohol schwer löst und beim Erkalten des letzteren in mikroskopisch feinen Prismen erhalten wird. Er ist unlöslich in Wasser und schmilzt über 300°. Die Analyse bestätigte ihn als

Dimesitylharnstoff (Dimesitylcarbamid).

	Berechnet für $CO<NHC_6H_2(CH_3)_3 / NHC_6H_2(CH_3)_3$	Gefunden
C	77.03	76.99 pCt.
H	8.11	8.25 »

Phtalmesidil.

5 g Mesidin wurden mit der entsprechenden Menge Phtalsäureanhydrid kurze Zeit in einem Kolben mit aufsteigendem Rohr erwärmt; es entwich Wasser und nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse. Das Reaktionsprodukt wurde in heissem Alkohol gelöst, es krystallisirte beim Erkalten das Phtalmesidil in langen, seideglänzenden, phtalsäureanhydridähnlichen Nadeln aus.

	Berechnet für $C_6H_4<CO / CO>NC_6H_2(CH_3)_3$	Gefunden
C	76.98	77.07 pCt.
H	5.66	5.64 »

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig und schmilzt bei 171°. Beim Destilliren zersetzt sie sich in Phtalsäureanhydrid und Mesidin.

Nitrirung von Phtalmesidil.

Zur Nitrirung der Phtalylverbindung wurde dieselbe in Eisessig gelöst und die Lösung mit rauchender Salpetersäure versetzt, wobei keine merkliche Erwärmung eintrat. Beim Eingiessen in Wasser schied sich ein gelblicher, käsiger Niederschlag aus, der nach dem Abfiltriren aus Eisessig in gelblichen Prismen krystallisirte. Die Analyse bestätigte diesen Körper als Phtalmononitromesidil.

	Berechnet für $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NC_6H(CH_3)_3NO_2$	Gefunden
C	65.80	65.61 pCt.
H	4.52	4.57 »

Der Körper ist unlöslich in Wasser, löst sich leicht in Eisessig und beim Erwärmen in Alkohol. Er schmilzt bei 210°. Durch Kochen mit alkoholischem Kali und Ausschütteln mit Aether gelangt man zum Nitromesidin, einem bei 74° schmelzenden Körper; es ist dies ein Beweis, dass die Nitrogruppe in den Benzolkern eingetreten.

Um das Phtaldinitromesidil darzustellen, wurde eine Lösung der Phtalylverbindung in rauchender Salpetersäure mit einem gleichen Volumen Schwefelsäure versetzt. Es entfärbte sich die dunkelrothe Lösung und in Wasser gegossen, schied sich ein weisser Körper aus, der, aus heissem Eisessig umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 242° zeigt.

	Theorie für $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}NC_6(CH_3)_3(NO_2)_2$	Versuch I.	Versuch II.
C	57.47	57.24	— pCt.
H	3.66	3.69	— »
N	11.83	—	12.18 »

Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, löst sich in Alkohol und Eisessig und krystallisirt aus letzterem in baumförmig verzweigten Nadeln, ähnlich den Salmiakkrystallen. Beim langsamen Erkalten erhält man es in langen, spiessähnlichen Krystallen.

Succinmesidil.

Mesidin wurde mit Bernsteinsäure zu gleichen Molekülen in einem Kolben mit aufsteigendem Rohr auf dem Sandbad erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse, löste sich in viel heissem Wasser, und beim Erkalten krystallisirte ein weisser Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisirt, in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten wurde, die

bei 137° schmolzen. Ein ganz kleiner Theil blieb in Wasser ungelöst zurück. Die Analyse gab Zahlen, die den so erhaltenen Körper als einen dem Succinanil homologen charakterisiren.

	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_3N\langle\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\rangle C_2H_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	71.89	71.92	— pCt.
H	6.91	7.16	— »
N	6.45	—	6.80 »

Das Mesitylsuccinimid ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser und Eisessig.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Mesidin.

Biedermann und Ledoux[1]) hatten durch Behandeln von Mesidin mit salpetriger Säure und nachheriges Zersetzen mit Wasserdampf einen phenolartigen Körper, das Mesitol $C_9H_{11}(OH)$ erhalten und gleichzeitig gezeigt, dass der von Fittig und Hoogewerff[2]) durch Schmelzen des Kaliumsalzes der Mesitylensulfosäure mit Kalihydrat dargestellte Körper nicht, wie von ihnen angegeben, Xylenol, $C_8H_{11}O$, sondern ebenfalls Mesitol war.

Sie führten den Beweis derart, dass sie die Derivate beider verglichen und fanden, dass sowohl die Methyläther als auch die Mono- und Dibromderivate beider vollkommen übereinstimmen. Da mir eine grössere Menge von Mesidin zur Verfügung stand, war es von Interesse, die Versuche der erstgenannten Forscher zu wiederholen und ich fand deren Angaben vollkommen bestätigt.

---

195. v. Mering: Zur Kenntniss der Reduktionsprocesse im Thierkörper.

[Aus dem physiologisch-chemischen Laboratorium zu Strassburg.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn H. Baumann.)

Vor einiger Zeit machten Musculus und ich die Angabe[3]), dass nach Einnahme von Chloralhydrat im Urin eine linksdrehende und alkalische Kupferlösung reducirende Säure auftrete, welche beim Kochen mit Kalilauge sich bräune und deutlichen Geruch nach Caramel entwickle.

---

[1]) Ledoux, Inaug.-Dissertation, Göttingen 1875.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 150, 323.
[3]) v. Mering und Musculus: Ueber einen neuen Körper im Chloralharn. Diese Berichte VIII, 662.

Seitdem sind mehrere derartige linksdrehende Verbindungen im Harn von mir (nach Nitrobenzolfütterung), von Jaffé (nach Orthonitrotoluol), von Baumann und Preusse (nach Brombenzol), von Schmiedeberg und Meyer (nach Campher), von Kossel (nach Phenetol und Anisol), von Külz (nach Xylol und Cumol) u. s. w. aufgefunden worden. Die nach Chloralgenuss auftretende Säure, die wir mit dem Namen »Urochloralsäure« belegten, gab bei der Analyse Werthe, welche ziemlich gut für die Formel $C_7H_{12}Cl_2O_6$ stimmten. Indess bemerkten wir damals ausdrücklich, dass hiermit die endgültige Formel nicht festgestellt sein solle, da die betreffende Substanz noch nicht völlig rein von uns erhalten worden sei. Seit mehreren Jahren habe ich nun die Untersuchung der Urochloralsäure wieder aufgenommen und hierbei folgendes Resultat bekommen:

Die Urochloralsäure hat die Formel $C_8H_{11}Cl_3O_7$ und spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure unter Wasseraufnahme in Trichloräthylalkohol und Glycuronsäure nach der Gleichung: $C_8H_{11}Cl_3O_7 + H_2O = C_2H_3Cl_3O + C_6H_{10}O_7$. Der Trichloräthylalkohol stellt eine ölige Flüssigkeit dar, siedet bei 150—152°, erstarrt in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz krystallinisch und liefert bei der Oxydation Trichloressigsäure. Diese Eigenschaften stimmen ganz genau überein mit den Angaben, welche vor Kurzem Garzarolli-Thurnlakh[1]) für den durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Chloral erhaltenen Trichloräthylalkohol gemacht hat. Die Formel $C_2H_3Cl_3O$ verlangt 16.06 pCt. Kohlenstoff, 2.01 pCt. Wasserstoff und 71.24 pCt. Chlor, gefunden wurde im Mittel von drei Analysen 16.02 pCt. Kohlenstoff, 2.23 pCt. Wasserstoff und 71.15 pCt. Chlor.

Die Zahlen, welche bei der Analyse der Urochloralsäure resp. des Kalisalzes erhalten wurden, stimmen gut für die Formel $C_8H_{11}Cl_3O_7$ resp. $C_8H_{10}KCl_3O_7$ mit Ausnahme des Wasserstoffs, welcher mitunter, namentlich beim Kalisalz, zu hoch gefunden wurde, so dass ich anfangs auch glaubte, es käme der Urochloralsäure die Formel $C_8H_{13}Cl_3O_7$ zu, welche Külz kürzlich für dieselbe aufgestellt hat. Da aber bei der Spaltung von mir Trichloräthylalkohol und Glycuronsäure erhalten wurde, müssen wir der Urochloralsäure die Formel $C_8H_{11}Cl_3O_7$ zuschreiben.

Zur Analyse der Glycuronsäure, welche Schmiedeberg und Meyer aus der Camphoglycuronsäure zuerst dargestellt haben, wurde ein neutrales Barytsalz verwendet: $(C_6H_9O_7)_2Ba$.

	Verlangt	Gefunden
C	27.53	27.51 pCt.
H	3.44	3.57 »
Ba	26.19	26.32 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1881, 210, 63.

Nach Eingabe von Butylchloralhydrat findet sich im Urin eine Säure, welche die Formel $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$ aufweist und sich beim Kochen mit Schwefelsäure in Trichlorbutylalkohol und Glycuronsäure spaltet. Trichlorbutylalkohol verlangt 27.06 pCt. Kohlenstoff, 3.95 pCt. Wasserstoff und 59.67 pCt. Chlor; gefunden wurde im Mittel aus drei Analysen 27.14 pCt. Kohlenstoff, 4.1 pCt. Wasserstoff und 60.23 pCt. Chlor. Der Trichlorbutylalkohol krystallisirt in langen Prismen, schmilzt bei 60—61°, siedet bei 199—200° und liefert bei der Oxydation Trichlorbuttersäure. Während bei den bis jetzt bekannten Verbindungen der Glycuronsäure der Paarling derselben im Organismus durch Oxydation der eingeführten Substanz gebildet wird, entsteht der hier vorliegende Paarling (Trichloräthylalkohol und Trichlorbutylalkohol) durch Reduktion.

Ausführlichere Mittheilung erfolgt im nächsten Hefte der Zeitschrift für physiologische Chemie.

---

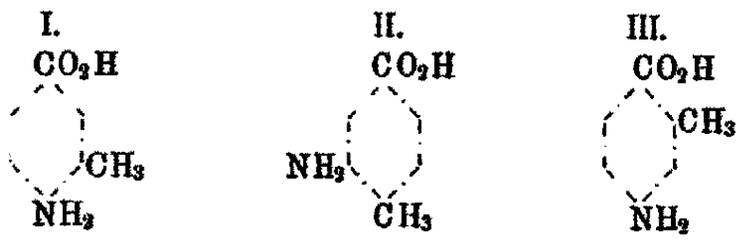
196. E. Wroblewsky: Ueber die Oxydation des symmetrischen Nitroxylols.

(Eingegangen am 28. April.)

Vorliegende Arbeit, die schon vor länger als drei Jahren angefangen wurde, konnte leider, infolge meiner Erblindung, nicht beendigt werden. Doch ist die Frage, im Principe wenigstens, so weit gelöst, dass ich es für möglich halte, meine Beobachtungen mitzutheilen. Durch die Gesammtheit vieler Arbeiten ist es nämlich schon klar gelegt, dass, wenn ein Benzol mit Kohlenwasserstoff-Seitenketten, in welchem Wasserstoff durch Halogen oder eine Nitrogruppe substituirt ist, der Oxydation mittelst Chromsäuregemisch unterworfen wird, diejenige Seitenkette in Carboxyl übergeht, welche am weitesten von dem Halogen entfernt ist. Ich wollte nun den Verlauf der Oxydation in einem solchen Falle verfolgen, in welchem beide Seitenketten gleich weit vom Halogen entfernt wären, d. h. ich wollte sehen, ob beide oder nur eine Seitenkette oxydirt werden würden. Dazu wählte ich das feste Nitroxylol, das ich schon früher[1]) durch Entfernung der Amidogruppe aus dem nitrirten, gewöhnlichen, unsymmetrischen Xylidin erhalten hatte. Ueber die Oxydation der Nitroxylole ist nur eine Arbeit von Beilstein und Kreusler[2]) bekannt, die ein Nitroxylol oxydirten, das ohne Zweifel aus drei Isomeren bestand, wie es durch

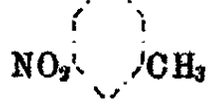
[1]) Ann. Chem. Pharm. 207, 91.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 144, 169.

die späteren Arbeiten von Fittig [1]), Jacobsen [2]), Jannasch [3]) und mir festgestellt wurde. Trotzdem ist das Resultat der beiden zuerst genannten Chemiker wichtig. Dieselben erhielten bei der Oxydation des Nitroxylols eine Säure, die sie Paranitrotoluylsäure nannten und welche bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Paraamidotoluylsäure gab. Aus der Amidosäure erhielten Beilstein und Kuhlberg [4]) durch Destillation derselben mit Natronkalk Orthotoluidin, woraus man schliessen kann, dass die Amidosäure von Beilstein und Kreusler aller Wahrscheinlichkeit nach aus den drei Isomeren von folgender Struktur bestand:



Es ist ersichtlich, dass die Säuren von der Formel I und II bei der Destillation mit Natronkalk Orthotoluidin geben mussten; aus der Säure III musste Metatoluidin entstehen. Da nach den Angaben von Jacobsen in dem Steinkohlentheer nicht mehr als 15 pCt. Orthoxylol enthalten sind, so war es wohl möglich, dass Beilstein und Kuhlberg neben der Hauptmenge des flüssigen Orthotoluidins die geringe Menge des flüssigen Metatoluidins übersahen. Auf diese Weise ist es also sehr wahrscheinlich, dass die Oxydation der unsymmetrischen Nitroxylole nach der angeführten allgemeinen Regel erfolgt, indem nämlich die von der Amidogruppe entferntere Methylgruppe oxydirt wird.

Das Nitroxylol, das ich mit dem Chromsäuregemisch (aus 44 Theilen $K_2Cr_2O_7$ und 55 Theilen H_2SO_4, verdünnt mit 2 Volumen H_2O auf 10 Theile der Substanz) oxydirte, entsprach folgender Formel:



Die Oxydation geht ziemlich leicht vor sich; nach zweitägigem Erwärmen bildete sich eine grosse Menge einer Säure, die mit Soda neutralisirt wurde. Diese Säure ist höchst löslich in Alkohol und Aether; auch in Wasser löst sie sich ziemlich leicht. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt sie in schönen Nadeln. Die Salze des

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1869, 21.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 144, 275.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 176, 55.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 158, 341.

Baryums und Calciums sind in Wasser sehr schwer löslich; ebenso das Bleisalz, welches bei langsamer Krystallisation sich in prachtvollen, grossen Prismen ausscheidet, die so aussehen, als ob sie zu einem Bündel zusammengebunden seien. Die Analyse ergab Zahlen, die vollkommen dem Bleisalze der Nitroisophtalsäure entsprachen,

$$C_6H_4(CO_2)_2Pb + 3H_2O.$$

Bei der Oxydation des symmetrischen Nitroxylols gehen also beide Methylgruppen gleichzeitig in Carboxyl über. Darin unterscheidet sich folglich das symmetrische Nitroxylol von den unsymmetrischen.

St. Petersburg. April 1882.

197. E. Wroblewsky: Zur Frage über die Benzolformel.

(Eingegangen am 28. April.)

Die Frage über die Bindung der Kohlenstoffatome im Benzol kann augenblicklich noch nicht als entschieden betrachtet werden. Die Untersuchungen von Thomsen [1]) sprechen gegen das Vorhandensein von Doppelbindungen im Benzol. Ich möchte nur darauf aufmerksam machen, dass wir noch andere Versuchsdata besitzen, welche für die Formel von Ladenburg sprechen. Bei aufmerksamerer Betrachtung der Benzolformel von Kekulé muss man das Vorhandensein von fünf Biderivaten des Benzols, wenn in demselben zwei Wasserstoffatome durch zwei verschiedene Gruppen ersetzt werden, zugeben. Man würde also zwei Ortho-: ---CX=CY--- und =CX---CY, zwei Meta-: ---CX=CH---CY= und =CX---CH=CY---; und ein Paraderivat haben. Das Vorhandensein solcher isomeren Derivate ist schon an mehreren Verbindungen einer Prüfung unterworfen worden, z. B. von Hübner und Petermann [2]) und von mir [3]), wobei aber gefunden wurde, dass die Derivate, in welchen die substituirenden Gruppen die Stellung 1 und 2 einnehmen, identisch sind mit den Derivaten 1 und 6, und dass auch 1,3 = 1,5 ist. Diese Identität bleibt unerklärbar, wenn man Doppelbindungen im Benzol zulässt, sie wird aber ganz selbstverständlich bei Annahme der Formel von Ladenburg mit lauter einfachen Bindungen.

St. Petersburg. April 1882.

[1]) Diese Berichte XIII, 1808; XV, 328.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 192, 199.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 192, 196.

198. A. Ladenburg: Ueber das Pirylen.

(Eingegangen am 29. April.)

Vor einiger Zeit habe ich das Dimethylpiperidëin, $C_7H_{15}N$ beschrieben, eine Base, welche aus Dimetylpiperidin durch hintereinander folgende Behandlung mit Jod und Silberoxyd gewonnen wird. (Diese Berichte XIV, 1347.)

Aus dem Dimethylpiperidëin habe ich jetzt in ähnlicher Weise den Kohlenwasserstoff C_5H_6, das Pirylen, gewonnen, wie man nach A. W. Hofmann's Vorgang das Piperylen C_5H_8 aus dem Dimethylpiperidin darstellen kann.

Das Dimethylpiperidëin verbindet sich mit explosionsartiger Heftigkeit mit Jodmethyl. Die beiden Körper wurden deshalb in Methylalkohol gelöst zusammengebracht, wobei sich die entstehende Verbindung sogleich als krystallinischer Niederschlag absetzt. Derselbe wurde nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in hübschen Krystallen gewonnen, die im Vacuum getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{18}NJ$
J	49.94	50.05 pCt.

Bei der Destillation dieses Jodürs mit Kalinatron wurden 2 Schichten erhalten. Die obere ölige wurde von der wässrigen getrennt, mit etwas Salzsäure und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Sie zeigte bei der Destillation einen constanten Siedepunkt bei 60°, der Analyse unterworfen lieferte sie die für C_5H_6 berechneten Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	91.07	90.9 pCt.
H	9.12	9.09 »

Die Dampfdichtebestimmung nach Hofmann ergab für das Molekulargewicht die Zahl 63.7, während die Formel 66 verlangt.

Ich nenne diesen Kohlenwasserstoff Pirylen, welcher Name in ähnlicher Weise von Piperylen abgeleitet ist, wie Valylen von Valerylen.

Das Pirylen hat einen eigenthümlichen Geruch, ist in Wasser unlöslich, siedet bei 60° und fällt ammoniakalische Kupferlösung nicht. Von dem Valylen ist es daher bestimmt verschieden. Es erscheint deshalb die von Hofmann für möglich gehaltene Identität von Valerylen und Piperylen zweifelhaft.

Neben Pirylen bildet sich bei der Zersetzung des Dimethylpiperidëins Trimethylamin, das durch Darstellung und Analyse seines Platindoppelsalzes charakterisirt wurde.

	Gefunden	Berechnet
Pt	36.8	36.9 pCt.

Die beschriebene Zersetzung verläuft also der Gleichung entsprechend:

$$C_7H_{13}NCH_3J + NaOH = NaJ + C_5H_6 + (CH_3)_3N + H_2O.$$

Das Pirylen gedenke ich später einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

---

199. A. Ladenburg: Ueber einige Tropeïne.

(Eingegangen am 29. April.)

1. Nitrotropeïn, $C_8H_{14}NO.NO_2$. Unter den Produkten, die ich bei meinen Oxydationsversuchen des Tropins erhalten habe, ist eins, das ich heute schon beschreiben will; das Nitrotropeïn, oder vielleicht besser Nitryltropeïn, welches bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Tropin gewonnen wird.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt am besten beim Erwärmen von 1 Theil Tropin mit 6 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.25 auf dem Wasserbad. Es ist zweckmässig, nur in Portionen von etwa 2 g zu arbeiten. Die Reaktion wird zuweilen sehr heftig und muss durch Eintauchen in kaltes Wasser gemässigt werden. Sobald die Einwirkung zu Ende und die Flüssigkeit erkaltet ist, wird mit kohlensaurem Kali übersättigt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Diesem wird dann die Base durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen.

Die salzsaure Lösung des Base giebt mit Goldchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure krystallinische, schwer lösliche Niederschläge.

Das Pikrat erinnert im Aussehen an Salmiakkrystalle.

Das Golddoppelsalz bildet kleine Krystalle, die beim Umkrystallisiren leicht reducirt werden und daher nicht der Analyse unterworfen wurden.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in hübschen Nadeln von der Zusammensetzung: $(C_8H_{14}N_2O_3HCl)_2PtCl_4$.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet	
Pt	24.6	24.78	24.9	pCt.
C	25.02	24.88	24.6	»
H	4.31	4.30	3.88	»
N	7.55	—	7.17	»

Wird die oben erwähnte ätherische Lösung der Base von Aether befreit, so hinterbleibt ein Oel, das im Exsiccator allmählich zu hübschen Krystallen erstarrt. Diese schmelzen zwischen 48° und 61° und wurden, da keine geeignete Methode zur Reinigung bisher gefunden

wurde, noch nicht analysirt. Die Base destillirt unter schwacher Zersetzung und ohne Entwickelung von salpetriger Säure. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. löslich und krystallisirt daraus beim Stehen nicht wieder aus. Die Base reagirt stark alkalisch. Das Chlorhydrat hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung als Syrup, es ist ungemein leicht löslich. Das Jodhydrat krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in gut ausgebildeten Prismen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_8H_{14}N_2O_3$, HJ
C	31.01	30.61 pCt.
H	4.97	4.79 »

Die Aufklärung der Natur dieser Base machte mir zunächst Schwierigkeiten, doch glaube ich jetzt die Formel

$$C_8H_{14}N(ONO_2)$$

als definitiven Ausdruck ihrer Constitution geben zu sollen, d. h. die Base als einen Salpeteräther des Tropins ansehen zu dürfen. Ich stütze mich dabei hauptsächlich auf folgende Reaktionen: Wird die Base mit Kali gekocht, so bildet sich salpetersaures Kali, was sowohl durch die Diphenylaminreaktion nachgewiesen, als auch nach dem Kochen mit Zinkstaub und Ansäuern durch Jodkaliumstärke erkannt werden konnte.

Neben Nitrotropeïn bildet sich bei der Behandlung von Tropin mit Salpetersäure Oxalsäure.

Schliesslich erwähne ich, dass das von Fritsche entdeckte Nitroharmalin (Jahresbericht 1853, 478) wahrscheinlich dem Nitrotropeïn ähnlich constituirt ist, so dass also auch das Harmalin zu den Alkinen gehört.

2. Phenylacettropeïn $C_8H_{14}NO(C_8H_7O)$ von Hrn. Roth dargestellt und untersucht[1]).

Das salzsaure Salz dieser Base entsteht bei längerer Einwirkung von sehr verdünnter Salzsäure auf phenylessigsaures Tropin auf dem Wasserbad.

Aus dem Chlorhydrat erhält man durch Uebersättigen mit Kaliumcarbonat und Schütteln mit Chloroform, nach Entfernung des letzteren die Base als Oel, auf deren Reinigung zunächst verzichtet wurde. Sie ist durch folgende krystallinische Salze charakterisirt:

Das Bromhydrat, $C_{16}H_{21}NO_2$,HBr, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in dünnen Prismen. Es ist hygroskopisch.

	Gefunden	Berechnet
Br	23.37	23.58 pCt.

[1]) Dr. Meyer hatte schon früher einige Versuche über diese Verbindung gemacht.

Das Sulfat $(C_{16}H_{21}NO_2)_2H_2SO_4$ ist auch in Wasser leicht löslich und krystallisirt in schönen Tafeln.

	Gefunden	Berechnet
H_2SO_4	15.18	15.09 pCt.

Das Platindoppelsalz $(C_{16}H_{21}NO_2HCl)_2PtCl_4$ ist in Wasser schwer löslich und wird beim Umkrystallisiren in dicken, rothgelben Prismen gewonnen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Pt	20.47	20.55	20.97 pCt.
C	41.66	—	41.43 »
H	4.97	—	4.74 »

Das Golddoppelsalz $C_{16}H_{21}NO_2HClAuCl_3$ ist in Wasser schwer löslich und wird beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in gelben, glänzenden Blättchen gewonnen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Au	32.74	—	32.82 pCt.
C	32.61	32.16	32.11 »
H	3.21	3.17	3.68 »

3. Atrolactyltropeïn oder Pseudoatropin $C_{17}H_{23}NO_3 = C_8H_{14}NOC_9H_9O_2$ von Hrn. C. F. Roth dargestellt und untersucht.

Die Base wurde in ähnlicher Weise erhalten und abgeschieden wie das Phenylacettropeïn. Der Chloroformrückstand erstarrt bald krystallinisch. Durch Auflösen in wenig Alkohol und Eingiessen in Wasser wurde die Base gereinigt. Der Schmelzpunkt lag bei 121°. Die Analyse derselben ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	70.84	70.58 pCt.
H	8.14	7.95 »

Das Pseudoatropin bildet ein in Wasser schwer lösliches, in Tafeln krystallisirendes Golddoppelsalz $C_{17}H_{23}NO_3HAuCl_4$.

	Gefunden	Berechnet
Au	31.31	31.39 pCt.

Ferner bildet sie ein schwer lösliches Pikrat, welches ölig ausfällt, aber bald zu gelben Tafeln erstarrt.

Die anderen Salze sind leicht löslich und nur schwierig zur Krystallisation zu bringen. Die mydriatischen Wirkungen des Pseudoatropins sind denen des Atropin durchaus analog. Ein Tropfen einer 1procentigen Lösung eines Salzes ins Auge gebracht bewirkt nach 12 Minuten Maximalerweiterung der Pupille und vollständige Lähmung der Accomodation, welche mehrere Tage andauerte.

200. A. Ladenburg: Zerlegung des Tropins.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. April.)

1. Oxydation des Tropilens.

Tropilen wird durch Salpetersäure, selbst durch concentrirte Säure, in der Kälte nicht angegriffen. Beim Erwärmen entsteht aber plötzlich eine sehr heftige Reaktion, die auch durch starke Kühlung nicht immer zu mässigen ist und häufig ein verharztes Produkt liefert. Zur Isolirung der bei dieser Reaktion entstehenden Produkte wurde in folgender Weise verfahren: Tropilen wurde in Portionen von 0,5 g mit 3—3,5 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,38 versetzt, und die Mischung über freiem Feuer ganz gelinde erwärmt. Sobald die Reaktion begann, wurde durch kaltes Wasser stark gekühlt, dann wieder erwärmt und gekühlt u. s. f., bis die Reaktion beendigt war, d. h., bis selbst beim Erwärmen keine rothen Dämpfe mehr entweichen.

Die Produkte von etwa 25 solchen Operationen wurden vereinigt und unter häufigem Zusatz von Wasser verdampft, bis alle Salpetersäure verschwunden war.

Da durch vorläufige Versuche die Anwesenheit von Oxalsäure neben einer anderen kohlenstoffreicheren Säure festgestellt war, so wurde der Verdampfungsrückstand nach Auflösung in Wasser mit reinem kohlensaurem Kalk erwärmt bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, und dann von Calciumcarbonat und Calciumoxalat filtrirt. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom entstandenen Gyps filtrirt und die saure Lösung sehr häufig mit grösseren Mengen von Aether ausgeschüttelt. Diese Lösung hinterliess nach Destillation des Aethers eine krystallinische, aber noch schwach gelblich gefärbte Säure, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde. Durch das Umkrystallisiren erniedrigte sich der Schmelzpunkt, der anfangs zwischen 150° und 160° gefunden wurde. Er ward bei einem Präparat schliesslich bei 147°—148°, bei einem Präparat einer zweiten Darstellung bei 143° gefunden. Beide Präparate gaben aber bei der Analyse dieselben Zahlen.

	I.	II.
C	49.32	49.18 pCt.
H	6.8	6.64 »

Diese Zahlen stimmen auf die Formel der Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$, welche verlangt:

C	49.29 pCt.
H	6.84 »

Die Formel $C_6H_{10}O_4$ wurde durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt. Man erhält dasselbe aus dem Ammoniak- oder Calciumsalz der Säure durch Fällung mit Silbernitrat als weissen in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag.

Derselbe ergab nach dem Trocknen:

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_8Ag_2O_4$
Ag	59.58	59.91 pCt.

Was nun die Constitution dieser Adipinsäure betrifft, so steht die Säure in ihren Eigenschaften der normalen Adipinsäure von Arppe[1]) und von Wislicenus[2]) am nächsten. Doch werde ich mich über Identität resp. Verschiedenheit erst aussprechen nach beendeter Messung des Ammoniaksalzes, da dieses für die normale Adipinsäure charakteristisch ist. Bis dahin behalte ich mir auch die aus diesen Thatsachen für die Constitution des Tropilens sich ergebenden Folgerungen vor.

Einwirkung von Brom auf Tropidin.

Die interessanten Resultate, welche A. W. Hofmann[3]) und Schotten[4]) bei der Einwirkung von Brom auf Piperidin erlangt haben, veranlassten mich, auch die Wirkung des Broms auf Tropidin zu studiren.

Trocknes bromwasserstoffsaures Tropidin wurde in Mengen von etwa 2 g mit 7—8 g Brom in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 170—180° erhitzt. Das Brom war dann vollständig verschwunden. Beim Oeffnen der Röhren entwichen Ströme von Bromwasserstoff, der Rückstand bildete eine zähe, dunkle Masse. Zur Reinigung wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei zunächst ein Oel überging und später ein farbloser, krystallinischer Körper. Sie wurden getrennt aufgefangen.

Das Oel war schwerer als Wasser, darin unlöslich und hatte einen angenehmen, ätherischen Geruch. Es wurde nach dem Trocknen der Destillation unterworfen, wobei eine kleine Menge zwischen 130° und 135° überging, während dann das Thermometer rasch stieg und im Kolben ein alsbald krystallinisch erstarrender Rückstand blieb, der offenbar identisch ist mit dem direkt gewonnenen krystallinischen Produkt.

Das bei 130—135° siedende Oel erinnerte durch Siedepunkt und Geruch an Aethylenbromür, und ich habe diese Vermuthung durch eine Analyse zu bestätigen gesucht.

---

[1]) Jahresbericht 1864, 377.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 149, 220.
[3]) Diese Berichte XII, 984.
[4]) Diese Berichte XV, 421.

Es wurden dabei folgende Resultate erlangt:

	Gefunden	Ber. f. $C_2H_4Br_2$
C	13.20	12.76 pCt.
H	2.19	2.12 »
Br	—	85.10 »

Es kann daher nicht bezweifelt werden, dass hier wirklich Aethylenbromür vorlag.

Der oben erwähnte krystallinische Körper erinnerte in seinen Eigenschaften frappant an das von Hofmann entdeckte Dibrompyridin. Er hat auch denselben oder wenigstens fast denselben Schmelzpunkt, nämlich 108°. Wie jenes löst er sich in concentrirter Salzsäure und wird durch Wasser in farblosen Nadeln wieder ausgefällt. Die salzsaure Lösung giebt durch Zusatz von Platinchlorid entweder sofort oder nach dem Verdunsten ein in schönen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz. Der krystallinische Körper sublimirt ausserordentlich leicht in farblosen Nadeln, besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, ist in kaltem Wasser unlöslich, sehr leicht löslich aber in Aether.

Bei der Analyse wurden Zahlen gefunden, die auf ein Dibrommethylpyridin stimmen.

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_5Br_2N$
C	28.96	28.68 pCt.
H	2.30	2.00 »
N	5.32	5.5 »

Es kann nicht bezweifelt werden, dass hier ein dem Dibrompyridin nahestehender Körper gewonnen wurde, dabei darf nicht unberücksichtigt bleiben, dass die Methylgruppe voraussichtlich an Stickstoff gebunden ist, wie es wenigstens nach meinen früheren Versuchen[1]) beim Tropidin angenommen werden muss.

Die hier beschriebene Zerlegung des Tropidins lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$C_8H_{13}N + 4Br_2 = C_2H_4Br_2 + C_6H_5Br_2N + 4HBr.$$

Das Tropidin ist daher ein Wasserstoffadditionsprodukt und gleichzeitig Aethylenderivat des vom oben beschriebenen Dibrommethylpyridin sich ableitenden Methylpyridin. Dies findet einen einfachen Ausdruck in folgender Formel: $C_5H_6(C_2H_4)NCH_3$.

Für das Tropin selbst gelangt man zu folgender Formel:

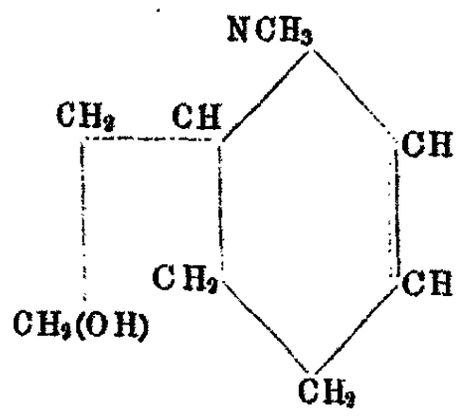
$$C_5H_7(C_2H_4(OH))NCH_3.$$

Sollte es sich bestätigen, was allerdings noch nicht bewiesen ist, dass bei der Oxydation des Tropilens normale Adipinsäure gebildet

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2131. Ich bin damit beschäftigt die Verbindung $C_6H_5Br_2N$ aus Methylpiperidin darzustellen.

wird, so darf man schon jetzt für das Tropin die untenstehende Strukturformel als wahrscheinlich bezeichnen:



201. H. Landolt: Ueber die Molekularrefraktion flüssiger organischer Verbindungen.

[Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 29. April.)

Im Jahre 1880 sind zwei Abhandlungen über die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte erschienen; die eine von dem holländischen Physiker Hrn. H. A. Lorentz [1]), die andere von Hrn. L. Lorenz [2]) in Kopenhagen. Auf theoretischem Wege und zwar von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, kommen beide Autoren zu dem übereinstimmenden Resultate, dass jene Relation sich durch die Formel:

I. $$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \text{const.}$$

ausdrücken lassen muss, worin n den Brechungsindex und d die Dichte der Substanz bezeichnet. Hr. L. Lorenz, welcher die betreffenden Arbeiten bereits in den Jahren 1869 und 1875 in dänischer Sprache publicirte, hat die Formel durch eine Reihe von Beobachtungen bestätigt, und ebenso ist durch spätere Versuche von Hrn. K. Prytz [3]) die Gültigkeit derselben dargethan worden.

Die bisherigen Untersuchungen über die genannte Beziehung hatten bekanntlich ergeben, dass die aus der Emissionstheorie des Lichtes abgeleitete Formel $\frac{n^2-1}{d} = \text{const.}$ mit den Beobachtungen durchaus nicht im Einklange steht, dass dagegen der empirische Ausdruck:

---

[1]) H. A. Lorentz, Wied. Ann. der Phys. u. Chem. 9, 641 (1880).
[2]) L. Lorenz, ebendaselbst 11, 70 (1880).
[3]) K. Prytz, ebendaselbst 11, 104 (1880).

II. $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$

der geforderten Bedingung mit grosser Annäherung entspricht.

Da nun dieser letztere Quotient, die sogenannte specifische Brechung, vielfach benutzt worden ist, um Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Brechungsvermögen organischer Substanzen abzuleiten, so war es von grossem Interesse zu prüfen, ob die gefundenen Resultate sich auch bei Anwendung der Lorenz'schen Formel wieder einstellen. Ich habe die betreffenden Rechnungen vorgenommen, muss indess die Mittheilung der erhaltenen Zahlentabellen ihres Umfanges wegen in eine in den Liebig'schen Annalen erscheinende ausführliche Abhandlung verlegen und kann mich hier nur auf eine gedrängte Angabe der Resultate beschränken.

I.

Um zunächst zu untersuchen, welche von den beiden Formeln den Anforderungen besser entspricht, liess sich folgendes Beobachtungsmaterial verwenden:

1) Die von Hrn. L. Lorenz ausgeführten Bestimmungen der Brechungsindices und Dichten einer Anzahl Körper (Wasser, Alkohol, Aether, Aethylacetat, Aethyljodid, Chloroform, Schwefelkohlenstoff) im flüssigen Zustande bei den Temperaturen 10° und 20°, und sodann im Dampfzustand bei 100°. Wie der genannte Beobachter bereits fand, liefert die Formel I. trotz der bedeutenden Aenderungen, welche n und d beim Wechsel des Aggregatzustandes erfahren, meist bis in die dritte Decimale constant bleibende Quotienten; indessen zeigt sich, dass dieselben mit steigender Temperatur bei allen Substanzen zunehmen. Das Umgekehrte tritt bei Formel II auf, es werden die Werthe stets kleiner, und zwar zwischen 20° und 100° in einem Grade, welcher schon die zweite Decimale erheblich beeinflusst. Beispielsweise sind für Alkohol bei Zugrundelegung des Brechungsexponenten n_D folgende Zahlen erhalten worden:

Aggregatzustand	Temp.	n^2 Formel	Diff.	n Formel	Diff.
Flüssig	10°	0.2804		0.4582	
			+ 0.0003		— 0.0001
Flüssig	20°	0.2807		0.4581	
			+ 0.0018		— 0.0344
Dampf	100°	0.2825		0.4237	

Zu dem gleichen Resultate, dass die Lorenz'sche Formel innerhalb eines grösseren Temperaturumfanges gültig ist, als die andere, ist auch bereits Hr. Prytz durch seine Beobachtungen gelangt.

2) Versuche von Hrn. B. C. Damien [1]), welche sich auf die Entwickelung der specifischen Gewichte und Brechungsexponenten von

[1]) Damien, Ann. de l'Ecole norm. (2) 10, 233 (1881).

festem und flüssigem Phosphor bei der nämlichen Temperatur, sowie von Essigsäure und geschmolzenen wasserhaltigen Salzen (Calciumnitrat und Natriumhyposulfit) bei erheblich verschiedenen Temperaturen erstrecken. Dieselben ergaben beim Phosphor eine vollständige Constanz auf 4 Decimalen für die einfache nFormel, wogegen die n^2Formel Unterschiede in der dritten Decimale giebt. Bezüglich der Salze liefern beide Ausdrücke Werthe von gleicher Veränderlichkeit, welche sich in der vierten Decimale kund giebt, und zwar zeigt wieder die n^2Formel eine Zunahme, die andere dagegen Abnahme bei steigender Temperatur.

3) Frühere von mir[1]) angestellte Versuche hatten ergeben, dass bei Gemengen aus zwei Flüssigkeiten die Gleichung:

$$\text{III.} \qquad \frac{N-1}{D}(p+p_1) = \frac{n-1}{d}p + \frac{n_1-1}{d_1}p_1,$$

in welcher N und D Brechungsindex und Dichte der Mischung, $n\,n_1\,d\,d_1$ die gleichen Werthe für die Bestandtheile und $p\,p_1$ die Gewichtsmengen der letzteren bezeichnet, Resultate liefert, die mit den Beobachtungen in sehr befriedigender Uebereinstimmung stehen. Ferner zeigte sich, dass auf diesem Wege auch das Gewichtsverhältniss der beiden Bestandtheile mit einer Sicherheit von 0.1 bis 0.3 pCt. abgeleitet werden kann. (Optische Analyse.)[2])

Die Anwendung der Gleichung:

$$\text{IV.} \qquad \frac{N^2-1}{(N^2+2)D}(p+p_1) = \frac{n^2-1}{(n^2+2)d}p + \frac{n_1{}^2-1}{(n_1{}^2-2)d_1}p_1$$

auf die nämlichen Beobachtungen ergab Resultate, welche im Wesentlichen von denjenigen der erstern Formel nicht sehr verschieden sind, es treten bei beiden zwischen der berechneten und der gefundenen specifischen Brechung positive wie negative Abweichungen in der vierten Decimale auf. In denjenigen Fällen, wo in den Mischungen stark brechende Flüssigkeiten (Schwefelkohlenstoff, Bittermandelöl) vorhanden sind, kann dagegen Gleichung IV auch zu grösseren Differenzen führen. Hinsichtlich der optisch-chemischen Analyse zeigte es sich, dass die einfachere Formel entschieden vorzuziehen ist, indem die andere das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile bis zu 1.4 pCt. fehlerhaft ergeben kann.

II.

Das durch die empirische Formel II. ausgedrückte specifische Brechungsvermögen ist schon vor längerer Zeit von mir[3]) und später

---

[1]) Landolt, Pogg. Ann. 123, 623 (1864).
[2]) Landolt, Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplbd. 4, 1 (1865).
[3]) Landolt Pogg. Ann. 123, 995 (1864).

in ausgedehnter Weise von Hrn. J. W. Brühl[1]) benutzt worden, um Beziehungen zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der atomischen Zusammensetzung aus C, H und O bestehender Körper aufzusuchen. Zu diesem Zwecke wurde jene Grösse durch Multiplication mit dem Molekulargewicht P auf chemisch vergleichbare Massen bezogen, und die sogenannte Molekularrefraktion oder des Refraktionsäquivalent einer grössern Anzahl flüssiger organischer Substanzen in verschiedener Weise combinirt. Zur Bestimmung der Brechungsindices hatten bei jenen Untersuchungen die Wasserstofflinien $H\alpha\,\beta\,\gamma$ gedient, und indem man aus n_α und n_γ die Refraktionsconstante A der Cauchy'schen Dispersionsformel:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

ableitete, wurde schliesslich diese sowie der Brechungsindex n_α zur Berechnung der Molekular-Refraktionen:

V. $$P\frac{n_\alpha - 1}{d} = M\alpha \quad \text{und} \quad P\frac{A - 1}{d} = M_A$$

gewählt.

Die von Hrn. Brühl und mir ausgeführten Beobachtungen, welche von ersterem in Tabellen[2]) zusammengestellt worden sind, habe ich benutzt, um sämmtliche Rechnungen mit Hülfe der Formeln:

VI. $$P\frac{n_\alpha^2 - 1}{(n_\alpha^2 + 2)d} = \mathfrak{M}\alpha \quad \text{und} \quad P\frac{A^2 - 1}{(A^2 + 2)d} = \mathfrak{M}_A$$

zu wiederholen. Die Vergleichung der auf diese Weise für die verschiedenen Substanzen erhaltenen Molekular-Refraktionen, welche sämmtlich um ungefähr 1/3 kleiner ausfallen als diejenigen der Formeln V, führten nun zu Resultaten, welche den von der letztern gelieferten ganz analog sind. Beide Ausdrücke ergeben folgende Relationen zwischen chemischer Zusammensetzung und optischen Verhalten:

1) Bei Körpern, deren C-Atome sämmtlich nur durch eine Valenz vereinigt sind, und welche ferner die O-Atome in gleicher Weise gebunden enthalten, übt die übrige Verschiedenheit in der Atomgruppirung keinen bestimmt nachweisbaren Einfluss auf die Molekularrefraktion aus; dieselbe ist bei isomeren und metameren Substanzen dieser Art

---

[1]) Brühl, Liebig's Ann. 200, 139. 203, 1, 255, 363. (1880). Diese Berichte: XII, 2135. XIII, 1119, 1520 (1880). XIV, 2533, 2735, 2797 (1881). Sitzungsberichte d. Wiener Akademie, II. Abth. 84, 1 (1881).

Siehe ferner: Haagen, Pogg. Ann. 131, 117 (1867). Gladstone Lond. R. Soc. Proc. 16, 439 (1868) — 18, 49 (1869). Chem. Soc. J. (2) 8, 101, 147 (1870) — Phil. Mag. (5) 11, 54, Lond. R. Soc. Proc. 31, 327 (1881). — Kannonikow, diese Berichte XIV, 1697 (1881). — Flawitzky, diese Berichte XV, 15 (1882).

[2]) Brühl, Liebig's Ann. 203, 1.

übereinstimmend. Isomere Körper von verschiedener chemischer Constitution (z. B. Allylalkohol und Propylaldehyd) können dagegen erhebliche Differenzen in der Molekularrefraktion zeigen.

2) Gleichen Differenzen in den empirischen chemischen Formeln gesättigter Körper entsprechen constante Unterschiede im Refraktionsäquivalent. Man kann daher durch passende Zusammenstellung verschiedener Substanzen die Atomrefraktion ihrer Elemente ableiten, und zwar lässt sich für C, H und O nachstehender Weg einschlagen: (Die bezüglich der Formel VI erhaltenen Atomrefraktionen sind in der Folge mit deutsch r_α und r_A bezeichnet, diejenigen der Formel V entsprechenden, welche ich hier ebenfalls anführe, mit lateinisch r_α und r_A.)

a) Aus den homologen Reihen der einwerthigen Alkohole und Säuren, sowie der Ester, resultiren für die Gruppe CH_2 im Mittel die Zahlen:

$$M_\alpha = 7.60 \qquad M_A = 7.44$$
$$\mathfrak{M}_\alpha = 4.56 \qquad \mathfrak{M}_A = 4{,}47.$$

b) Bei der Ableitung der Atomrefraktion des Sauerstoffs hat es sich gezeigt, dass man für dieselbe verschiedene Werthe erhält, je nachdem das O-Atom nur mit einer seiner beiden Valenzen an 1 Atom C gebunden ist, oder eine sogenannte doppelte Bindung stattfindet: (Brühl).

Zieht man zunächst von der Molekularrefraktion der Aldehyde $(CH_2)_n O''$ die nach a) erhaltenen Werthe für $(CH_2)_n$ ab, so bleibt als Atomrefraktion des doppelt gebundenen Sauerstoffs:

$$O'' \begin{cases} r_\alpha = 3.40 & r_A = 3{,}29 \\ r_\alpha = 2.34 & r_A = 2{,}29. \end{cases}$$

Die Atomrefraktion des mit einer Valenz an C gebundenen Sauerstoffs O' (Hydroxylsauerstoffs) lässt sich ableiten: 1. aus der Vergleichung der Säuren $C_nH_{2n}O''O'$ mit den Aldehyden $C_nH_{2n}O''$; — 2. aus den Säuren und Estern durch Abziehen der aus der vorhergehenden Zahlen berechneten Werthen für $(CH_2)_n + O''$. Im Mittel wurde gefunden:

$$O' \begin{cases} r_\alpha = 2.80 & r_A = 2.71 \\ r_\alpha = 1.58 & r_A = 1.56. \end{cases}$$

c) Die Atomrefraktion des Wasserstoffs resultirt, indem man von den Molekularrefraktionen der Alkohole $C_nH_{2n} + {}_2O'$ die berechneten Werthe für $(CH_2)_n + O'$ abzieht. Aus den für H_2 erhaltenen Differenzen ergiebt sich durch Halbirung:

$$H \begin{cases} r_\alpha = 1.30 & r_A = 1.29 \\ r_\alpha = 1.04 & r_A = 1.02. \end{cases}$$

d) Aus der Differenz der Werthe von CH_2 und H_2 leitet sich die Refraktion der mit einer Valenz gebundenen Kohlenstoffatome ab. Es resultirt für:

$$C \begin{cases} r_\alpha = 5.00 & r_A = 4.86 \\ r_\alpha = 2.48 & r_A = 2.43. \end{cases}$$

e) Auf dieselbe Weise wurde aus der Molekularrefraktion chlorhaltiger Kohlenstoffverbindungen die Atomrefraktion des betreffenden Elements abgeleitet, wobei sich ergab:

$$Cl \begin{cases} r_\alpha = 9.79 & r_A = 9.53 \\ r_\alpha = 6.02 & r_A = 5.89. \end{cases}$$

3. Die Molekularrefraktion einer gesättigten Kohlenstoffverbindung ergiebt sich mit Zugrundelegung ihrer chemischen Formel durch Summirung der Atomrefraktionen.

Der Nachweis hierfür ist bezüglich der älteren Formel V bereits ausführlich in den Arbeiten von Brühl und mir geliefert worden. Für die Lorenz'sche Formel VI hat man, wenn R_α und R_A die berechneten Molekularrefraktionen bedeuten, die Gleichungen:

$$R_\alpha (C_a H_b O''_c O'_d) = 2.48a + 1.04b + 2.34c + 1.35d$$
$$R_A (C_a H_b O''_c O'_d) = 2.43a + 1.02b + 2.29c + 1.56d,$$

und zur Beurtheilung der erreichbaren Uebereinstimmung mit den beobachteten Werthen führe ich nachstehend einige Beispiele an (siehe nebenstehende Tabelle, Seite 1037).

Die berechneten Molekularrefraktionen weichen somit von den beobachteten stets nur wenig, und zwar in positivem wie negativem Sinne ab.

4. Berechnet man mit Hülfe der auf Formel V basirenden Atomrefraktionen r_α r_A die Molekularrefraktion R_α R_A ungesättigter organischer Körper, d. h. solcher, welche sogenannte doppelte Kohlenstoffverbindungen enthalten, so zeigt sich, dass diese Werthe stets erheblich kleiner sind, als die beobachteten Molekularrefraktionen M_α und M_A. Wie Brühl nachgewiesen hat, beträgt bei Substanzen mit einer Doppelbindung (Allylgruppe) die Differenz $M_\alpha - R_\alpha = 2.4$ und $M_A - R_A = 2.1$; bei solchen mit zwei (Valerylen, Diallyl) ist sie 4.5 resp. 4.0; endlich bei drei Doppelbindungen (Benzolkörper) findet man $M_\alpha - R_\alpha = 7.2$ und $M_A - R_A = 6.0$. Da die Zahlen 2.4 : 4.5 : 7.2 : oder 2.1 : 4.0 : 6.0 in dem Verhältnisse von 1 : 2 : 3 stehen, so tritt also für je eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatome eine Vermehrung der Molekularrefraktion um die Werthe

2.4 für R_α und 2.0 für R_A

ein.

Die Prüfung, ob diese Verhältnisse sich auch bei Anwendung der Lorenz'schen Formel wieder einstellen, bot nun das Hauptinteresse

		$\mathfrak{M}_\alpha$ Beobachtung	$\mathfrak{R}_\alpha$ Rechnung	Differenz	$\mathfrak{M}_A$ Beobachtung	$\mathfrak{R}_A$ Rechnung	Differenz
Wasser	H_2O'	3.69	3.66	− 0.03	3.62	3.61	− 0.01
Methylalkohol	CH_4O'	8.16	8.22	+ 0.06	8.01	8.08	+ 0.07
Aethylalkohol	C_2H_6O'	12.71	12.78	+ 0.07	12.47	12.55	+ 0.08
Propylalkohol, normaler	C_3H_8O'	17.42	17.34	− 0.08	17.09	17.02	− 0.07
Butylalkohol, normaler	$C_4H_{10}O'$	22.01	21.90	− 0.11	21.60	21.49	− 0.11
Amylalkohol	$C_5H_{12}O'$	26.61	26.46	− 0.15	26.11	25.96	− 0.15
Acetaldehyd	C_2H_4O''	11.50	11.46	− 0.04	11.27	11.23	− 0.04
Propylaldehyd	C_3H_6O''	15.93	16.02	+ 0.09	15.61	15.70	+ 0.09
Ameisensäure	$CH_2O''O'$	8.52	8.48	− 0.04	8.34	8.33	− 0.01
Essigsäure	$C_2H_4O''O'$	12.93	13.04	+ 0.11	12.67	12.80	+ 0.13
Buttersäure	$C_4H_8O''O'$	22.03	22.16	+ 0.13	21.61	21.74	+ 0.13
Capronsäure	$C_6H_{12}O''O'$	31.22	31.28	+ 0.06	30.62	30.68	+ 0.06
Aethylenalkohol	$C_2H_6O'_2$	14.33	14.36	+ 0.03	14.07	14.12	+ 0.05
Aceton	C_3H_6O''	16.05	16.02	− 0.03	15.71	15.70	− 0.01
Milchsäure	$C_3H_4O''O'_2$	19.09	19.18	+ 0.09	18.73	18.84	+ 0.11
Glycerin	$C_3H_8O'_3$	20.41	20.50	+ 0.09	20.06	20.16	+ 0.10
Hexan	C_6H_{14}	29.70	29.44	− 0.26	29.14	28.86	− 0.28
Kohlentetrachlorid	CCl_4	26.40	26.56	+ 0.16	25.82	25.99	− 0.17
Chloral	$C_2HO''Cl_3$	26.37	26.40	+ 0.03	25.78	25.84	+ 0.06
Propylchlorid	C_3H_7Cl	20.75	20.74	− 0.01	20.35	20.32	− 0.03
Butyrylchlorid	$C_4H_7O''Cl$	25.66	25.56	− 0.10	25.11	25.04	− 0.07

der vorliegenden Arbeit. Den betreffenden Rechnungen wurden im Wesentlichen die nämlichen Substanzen zu Grunde gelegt, welche Hr. Brühl[1]) benutzt hatte, und es haben dieselben zu folgenden Zahlen geführt:

		$\mathfrak{M}_\alpha$ (Beob.)	$\mathfrak{R}_\alpha$ (Rech.)	Diff.	$\mathfrak{M}_A$ (Beob.)	$\mathfrak{R}_A$ (Rech.)	Diff.
Körper mit einer Kohlenstoffdoppelbindung:							
Acrolein	C_3H_4O''	16.01	13.94	2.07	15.43	13.66	1.77
Allylalkohol	C_3H_6O'	16.85	15.26	1.59	16.42	14.98	1.44
Allylchlorid	C_3H_5Cl	20.32	18.66	1.66	19.78	18.28	1.50
Allylacetat	$C_5H_8O''O'$	26.26	24.64	1.62	25.64	24.17	1.47
Allyläthyläther	$C_5H_{10}O'$	26.39	24.38	2.01	25.76	23.92	1.84
Methacrylsäure	$C_4H_6O''O'$	21.80	20.08	1.72	21.17	19.70	1.47
Amylen	C_5H_{10}	24.64	22.80	1.84	24.06	22.35	1.71
				Mittel: 1.79			Mittel: 1.60
Körper mit zwei Kohlenstoffdoppelbindungen:							
Valerylen	C_5H_8	24.16	20.72	3.44	23.52	20.31	3.21
Diallyl	C_6H_{10}	28.77	25.28	3.49	27.99	24.78	3.21
				Mittel: 3.47			Mittel: 3.21
Körper mit drei Kohlenstoffdoppelbindungen:							
Benzol	C_6H_6	25.93	21.12	4.81	24.99	20.70	4.29
Phenol	C_6H_6O'	27.75	22.70	5.05	26.72	22.27	4.45
Toluol	C_7H_8	30.79	25.68	5.11	29.71	25.17	4.54
Benzylalkohol	C_7H_8O'	32.23	27.26	4.97	31.14	26.74	4.40
Bittermandelöl	C_7H_6O''	31.77	25.94	5.83	30.29	25.42	4.87
Salicylige Säure	$C_7H_6O''O'$	34.03	27.52	6.51	31.87	26.99	4.88
Methylsalicylsäure . . .	$C_8H_8O''O'_2$	39.80	33.66	6.14	37.98	33.03	4.95
Benzoësaures Methyl . .	$C_8H_8O''O'$	37.55	32.08	5.47	36.17	31.46	4.71
Benzoësaures Aethyl . .	$C_9H_{10}O''O'$	42.20	36.64	5.56	40.72	35.93	4.79
Mesitylen	C_9H_{12}	40.33	34.80	5.53	39.05	34.11	4.94
Phenylpropylalkohol . .	$C_9H_{12}O'$	41.75	36.38	5.37	40.34	35.68	4.66
Hydrozimmtsaures Aethyl	$C_{11}H_{14}O''O'$	50.85	45.76	5.09	49.39	44.87	4.52
				Mittel: 5.45			Mittel: 4.67

[1]) Brühl, Ann. Chem. Pharm. 200, 211 und 213.

Aus der Tabelle ergiebt sich in der That, dass wieder die beobachteten Molekularrefraktionen ($\mathfrak{M}$) stets grösser sind als die berechneten ($\mathfrak{R}$), und dass die Differenzen im Zusammenhange stehen mit der Anzahl der vorhandenen Kohlenstoffdoppelbindungen. Bei Körpern ein und derselben Gruppe sind die Unterschiede immer sehr übereinstimmend, und es ist dieses namentlich der Fall, wenn man die von der Dispersion befreiten Werthe ($\mathfrak{M}_A$ R_A) in Betracht zieht. Werden die bei jeder Gruppe erhaltenen Mittel zusammengestellt und die Differenz berechnet, welche je einer Kohlenstoffdoppelbindung entspricht, so resultiren folgende Zahlen:

Anzahl der C-Doppelbindungen	$\mathfrak{M}_\alpha - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_A - \mathfrak{R}_A$
1	1.79	1.60
2	3.47 = 2 . 1.735	3.21 = 2 . 1.605
3	5.45 = 3 . 1.817	4.67 = 3 . 1.557
	Mittel: 1.78	Mittel: 1.59.

Für je eine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen vermehrt sich somit die mittelst der Atomrefraktionen aus der chemischen Formel der Substanz berechnete Molekularrefraktion um die Werthe:

1.78 für $\mathfrak{R}_\alpha$, 1.59 für R_A.

Ist die durch die chemische Constitutionsformel der Substanz angezeigte Zahl der doppelten C-Bindungen richtig, so muss mit Berücksichtigung dieser Zahlen Uebereinstimmung mit der beobachteten Molekularrefraktion erhalten werden.

Die von Hrn. Brühl aufgefundenen Verhältnisse der Atomrefraktion des Kohlenstoffs haben sich somit vollkommen bestätigt.

Das Resultat der obigen Rechnungen ist also, dass die theoretische Formel $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ zu ganz den nämlichen Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Lichtbrechung führt, wie der empirische Ausdruck $\frac{n-1}{d}$. Dieses Ergebniss liess sich nicht bestimmt voraussehen und es würde, wenn dasselbe nicht eingetreten wäre, die Bedeutung der von Hrn. Brühl und mir aufgestellten Regeln in bedeutender Weise geschwächt worden sein. Diese haben aber jetzt durch die nachgewiesene Uebereinstimmung eine erhöhte Sicherheit gewonnen, und man ist nunmehr im Stande, die betreffenden optisch-chemischen Rechnungen auf zwei Arten durchzuführen, welche sich controliren.

Zum Schlusse lasse ich noch eine Zusammenstellung von auf den beiden Formeln basirenden Atomrefraktionen, soweit sie bis jetzt bekannt sind, folgen. Dieselben beziehen sich, wie früher angeführt,

auf die rothe Wasserstofflinie H_α und die Reduktionsconstante A der Cauchy'schen Dispersionsformel:

		$\frac{n-1}{d}$		$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	
		H_α	A	H_α	A
Einfach gebundener Kohlenstoff . . .	C	5.0	4.86	2.48	2.43
Wasserstoff	H	1.3	1.29	1.04	1.02
Einfach gebundener Sauerstoff . . .	O'	2.8	2.71	1.58	1.56
Doppelt gebundener Sauerstoff . . .	O''	3.4	3.29	2.34	2.29
Chlor	Cl	9.8	9.53	6.02	5.89
Erhöhung für je eine doppelte Kohlenstoffbindung		2.4	2.00	1.78	1.59

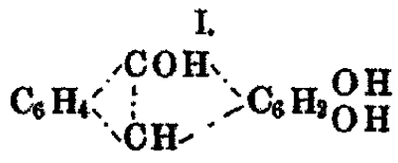
202. H. Roemer und M. Schwarzer: Ueber Desoxyisoanthraflavinsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 27. März von H. Roemer.]

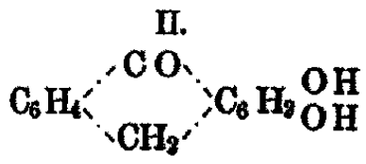
(Eingegangen am 28. April.)

Unter dem Namen »Desoxyalizarin« hat der Eine[1]) von uns ein Reduktionsprodukt des Alizarins beschrieben, welches nach der Formel $C_{14}H_{10}O_3$ zusammengesetzt ist. Es wurde nachgewiesen, dass die Reduktion nicht in den Hydroxylgruppen, sondern in der Ketongruppe vor sich geht, und dass dem Desoxyalizarin von den drei möglichen Constitutionsformeln:

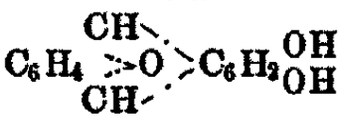
I.



II.



III.



die mit I. bezeichnete zukommt.

Es schien uns nun von Interesse ein Isomeres des Alizarins derselben Behandlung zu unterwerfen, um zu sehen ob ein Reduktionsprodukt von derselben Zusammensetzung und Constitution entsteht, oder ob durch die verschiedene Stellung der beiden Hydroxylgruppen

[1]) H. Roemer, diese Berichte XIV, 1259.

(durch welche allein sich ja die Isomeren des Alizarins von diesem unterscheiden) die Bildung eines anders zusammengesetzten oder constituirten Reduktionsproduktes bedingt wird. Wir wählten dazu ein Bioxyanthrachinon, welches von E. Schunck und dem Einen von uns aufgefunden und Isoanthraflavinsäure[1]) genannt worden ist. Sie bildet sich beim Erhitzen der β-Anthrachinonbisulfosäure mit Natron- oder Kalilauge und geht bei stärkerer Einwirkung dieser Agentien in das technisch im grossen Maassstabe dargestellte Isopurpurin über.

Durch Vermittlung des Hrn. Dr. Goldschmidt und die Liberalität der HHrn. Gebrüder Neuhaus (Alizarinfabrik, Elberfeld) gelangten wir in den Besitz bedeutender Mengen von β-anthrachinonbisulfosaurem Natron und sind dafür den genannten Herren zu vielem Dank verpflichtet. Die Darstellung der Isoanthraflavinsäure geschah auf die gewöhnliche Weise durch Verschmelzen mit Kalilauge unter Druck, wobei die Concentration und die Temperatur so gehalten werden muss, dass sich möglichst wenig Isopurpurin bildet und die Lösung der Schmelze eine rothe Farbe, mit einem Stich ins Violette besitzt. Salzsäure fällt daraus einen gelbbraunen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser mit überschüssigem Kalkwasser gekocht wird. Das Isopurpurin bildet einen violetten unlöslichen Kalklack, etwa vorhandene Anthraflavinsäure, die von einer Beimengung von α-Anthrachinonbisulfosäure zur β-Anthrachinonbisulfosäure herrühren könnte, wird ebenfalls in Form des unlöslichen Kalksalzes abgeschieden und nur das Kalksalz der Isoanthraflavinsäure bleibt mit blutrother Farbe in Lösung. Salzsäure fällt nun aus dieser einen rein gelben Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Isoanthraflavinsäure sofort in den langen krystallwasserhaltigen Nadeln liefert mit allen den Eigenschaften wie sie von E. Schunck und dem Einem von uns angegeben worden sind.

Eine solche reine Substanz wurde nun unter denselben Bedingungen mit Zinkstaub und Ammoniak behandelt wie dies mit dem Alizarin geschehen ist. Die Reaktion beginnt auch hier schon in der Kälte, es wird aber zur Beschleunigung bis zum Kochen erhitzt; die ursprünglich blutrothe Farbe der ammoniakalischen Lösung geht in eine zunächst gelbrothe dann hellgelbe über und gleichzeitig zeigt sich eine grünblaue Fluorescenz. Hat man ca. 10 Minuten gekocht, so ist die über dem Zinkstaub stehende Flüssigkeit fast farblos geworden, sie nimmt aber beim Schütteln mit Luft die gelbe, ja schliesslich rothe Farbe wieder an und unterscheidet sich schon so, abgesehen von der starken Fluorescenz, von der Lösung, welche das Alizarin bei gleicher Be-

[1]) E. Schunck und H. Roemer, diese Berichte VIII, 1629; IX, 379; IX, 678.

handlung giebt, indem dieselbe gegen den Sauerstoff der Luft beständig ist. Um die Oxydation der Verbindung möglichst zu vermeiden, wird, so lange noch Wasserstoffentwicklung stattfindet, schnell in Salzsäure filtrirt; wenn dies unter den für die Darstellung des Desoxyalizarins angegebenen Bedingungen geschieht, so erhält man einen fast weissen flockigen Niederschlag, der beim Auswaschen nur sehr wenig nachdunkelt, das Trocknen aber, ohne irgend eine Veränderung zu erleiden, verträgt. Aus 1 g Isoanthraflavinsäure wurden so 0.9 g des Reduktionsproduktes erhalten, oder, wie die unten zu gehende Formel zeigt, nahezu die theorische Ausbeute. Zur Krystallisation löst man am Besten die frisch gefällte Verbindung in heissem, stark verdünntem Alkohol, oder man versetzt eine heisse Lösung in viel überschüssigem Alkohol mit Wasser bis zur beginnenden Trübung; in beiden Fällen erhält man goldgelbe, stark glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt oberhalb 330° liegt. Die Eigenschaften der so gewonnenen Substanz verändern sich nicht durch Umkrystallisiren, auch bleibt die Zusammensetzung dieselbe.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{14}H_{10}O_3$
C	73.97	74.11	74.33 pCt.
H	4.61	5.07	4.42 »

Es hat sich also ein Isomeres des Desoxyalizarins gebildet, welches wir Desoxyisoanthraflavinsäure nennen wollen, wobei wir uns nicht verhehlen, dass nur der Elimination von einem Sauerstoff, nicht aber der Aufnahme von zwei Wasserstoffen Rechnung getragen ist; wir unterlassen aber auch hier wie beim Desoxyalizarin, der Kürze halber, die Silben »dihydro« hinzuzufügen.

Obwohl dieselbe procentische Zusammensetzung, so hat doch die Desoxyisoanthraflavinsäure, wie weiter unten gezeigt werden wird, eine von dem Desoxyalizarin ganz verschiedene Constitution. Auch schon in den Eigenschaften treten einige charakteristische Unterschiede hervor, wie aus folgender Zusammenstellung derselben ersichtlich.

Eigenschaften.

In Wasser unlöslich (Desoxyalizarin krystallisirt daraus in gelben Nadeln).

In verdünntem Alkohol leicht löslich mit hellgelber Farbe, ohne Fluorescenz.

In Aether ziemlich schwer löslich, ohne Fluorescenz. Beim Verdunsten hellgelbe, glänzende Nadeln.

In Aceton leicht löslich.

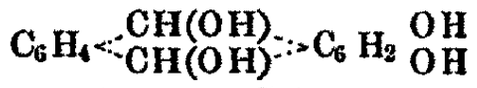
In Eisessig schwer löslich, krystallisirt daraus in goldgelben, glänzenden Nadeln, zuweilen auch in Blättchen.

In Essigsäure leicht löslich; lange, glänzende Nadeln.

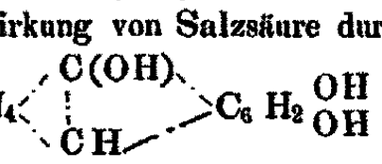
In Benzol unlöslich. (Desoxyalizarin schwer löslich.) Alle diese Lösungen sind an der Luft beständig, während sich in den entsprechenden des Desoxyalizarins nach einiger Zeit Alizarin findet.

In concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich, starke, grün-blaue Fluorescenz, ohne Absorptionsstreifen, jedoch eine starke Verdunklung im gelben Theil des Spektrums. (Desoxyalizarin giebt eine gelbe Lösung, ohne Fluorescenz, nach einiger Zeit ein starker Streifen ungefähr bei der Linie D.)

In verdünnter Kalilauge, Natronlauge oder Ammoniak mit schwach gelbrother Farbe löslich. Die Lösungen zeigen noch eine stark grünblaue Fluorescenz, wenn sie fast bis zur Farblosigkeit verdünnt sind. In verschlossenen Gefässen bleiben sie unverändert, bei Zutritt der Luft verschwindet die Fluorescenz und die Flüssigkeit nimmt eine dunkelrothe Farbe an. Salzsäure fällt jetzt aus ihr einen grüngelben Niederschlag, welcher bei der Sublimation gelbe, glänzende Krystalle liefert, deren Eigenschaften mit denen der Isoanthraflavinsäure übereinstimmen. Genau dasselbe Verhalten zeigt die ursprüngliche ammoniakalische Lösung des Reduktionsproduktes; Salzsäure fällt dasselbe also unverändert aus. Bei der Reduktion des Alizarins dagegen enthält die ursprüngliche ammoniakalische Lösung noch kein Desoxyalizarin, da sie, wie schon oben bemerkt, an der Luft beständig ist, sondern einen Körper, welcher wahrscheinlich die Formel



besitzt und der bei Einwirkung von Salzsäure durch Wasserabspaltung

in Desoxyalizarin =  übergeht.

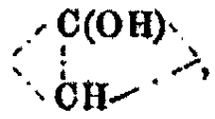
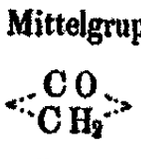
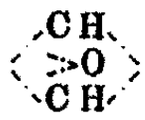
Verhalten gegen Natriumcarbonat und gegen Barytwasser ebenso. Alle diese Lösungen zeigen keine Absorptionsstreifen, sondern nur eine Verdunklung in Gelb.

Alkoholisches Bleiacetat giebt eine rothgelbe Färbung. Beizen werden nicht angefärbt.

Bei der Sublimation findet zum Theile Verkohlung statt, zum Theile Uebergang in Isoanthraflavinsäure.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Ueber die Constitution der Desoxyisoanthraflavinsäure musste die Analyse einer vollständig acetylirten Verbindung Aufschluss geben. Besitzt nämlich die Mittelgruppe dieselbe Constitution wie die des

Desoxyalizarins, nämlich  , so war eine Triacetylverbindung zu erwarten, kommt aber dieser Mittelgruppe eine der beiden anderen möglichen Formel zu, nämlich  oder  , so konnte sich nur eine Diacetylverbindung bilden.

Die Acetylirung geschah nach der Methode von Liebermann und O. Hörmann; ein einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol genügte, um die Verbindung in prachtvollen weissen, glänzenden Nadeln zu erhalten, die den constanten Schmelzpunkt 173° besitzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab Zahlen, welche beweisen, dass eine Diacetylverbindung vorlag:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_3$	$C_{14}H_7(C_2H_3O)_3O_3$
C	69.42	69.83	69.67	68.18 pCt.
H	4.94	5.08	4.51	4·54 »

Von den Eigenschaften sei noch erwähnt, dass die Lösung in Alkohol farblos ist und eine blaue Fluorescenz zeigt. In kalten, verdünnten Alkalien ist die Verbindung unlöslich; beim Erwärmen tritt Spaltung ein und es zeigt sich die oben erwähnte grün-blaue Fluorescenz einer alkalischen Lösung der Desoxyisoanthraflavinsäure.

Kochende Salzsäure zerlegt die Verbindung ebenfalls. Die weissen Krystalle werden durch Sonnenlicht gelb gefärbt.

Was nun die Stellung der beiden Hydroxylgruppen in der Isoanthraflavinsäure anlangt, so ist darüber etwas Sicheres noch nicht bekannt, man kann aber annehmen, dass sie auf die beiden Benzolkerne dieses Bioxyanthrachinons vertheilt sind. Diese Annahme findet ihre Stütze darin, dass die Isoanthraflavinsäure ihrer Bildung, ihren Eigenschaften und ihrem ganzen Habitus nach die grösste Aehnlichkeit mit der Anthraflavinsäure zeigt und von dieser ist von Schunck und dem Einen von uns durch die synthetische Darstellung aus Metaoxybenzoësäure[1]) nachgewiesen worden, dass ihre beiden Hydroxylgruppen auf die beiden Benzolkerne vertheilt sind.

So sind für die Desoxyisoanthraflavinsäure zwei Constitutionsformeln möglich:

I. 

II. 

Wir haben nicht nachgewiesen, welche ihr zukommt, möchten aber der ersten, als der wahrscheinlicheren, den Vorzug geben; jeden-

[1]) E. Schunck u. H. Roemer, diese Berichte X, 1225; XI, 969.

falls aber ist erwiesen, dass die Stellung der Hydroxylgruppen einen bedeutenden Einfluss auf die Reduktion der Bioxyanthrachinone ausübt.

Schliesslich wollen wir noch darauf hinweisen, dass die Desoxyisoanthraflavinsäure der erste Repräsentant einer neuen Körperklasse ist, die zwischen den Bioxyanthrachinonen und den Bioxyanthracenen ihre Stelle findet.

Berlin, Org. Laboratorium der technischen Hochschule.

203. H. Roemer und M. Schwarzer: Ueber Tetranitroisoanthraflavinsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 27. März von H. Roemer.]
(Eingegangen am 28. April.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist gezeigt worden, dass sich die Isoanthraflavinsäure gegen Reduktionsmittel anders verhält als das Alizarin. Dasselbe ist der Fall der Einwirkung der Salpetersäure gegenüber; wenn man nämlich Isoanthraflavinsäure unter Bedingungen, die beim Alizarin zur Bildung des β-Mononitroalizarins, der Alizarinorange, führen, mit Salpetersäure behandelt, so findet absolut keine Einwirkung statt, aber kalte rauchende Salpetersäure greift die Isoanthraflavinsäure an. Um ein möglichst einheitliches, gleich krystallisirtes Produkt zu erhalten, verfährt man am besten folgendermaassen: man trägt fein zerriebene, krystallwasserfreie, d. h. bei 100° getrocknete Isoanthraflavinsäure in kleinen Portionen in überschüssige Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.5 ein. Es findet anfangs eine lebhafte Reaktion statt, die schliesslich durch gelindes Erwärmen unterstützt wird, bis gerade vollständige Lösung eingetreten ist. Nach kurzer Zeit scheiden sich derbe, glänzende Krystalle aus; dieselben werden von der Flüssigkeit getrennt und mit stark verdünnter Salpetersäure gewaschen. Die Mutterlauge giebt, der freiwilligen Verdunstung überlassen, eine zweite Krystallisation derselben Verbindung. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und wurde aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt, und zwar verfährt man am besten so, dass man in Wasser löst unter Zusatz von ein paar Tropfen Ammoniak, und der heissen Lösung etwas Salpetersäure zufügt. Beim Erkalten scheidet sich dann die Verbindung in gelben, glänzenden Blättchen aus, die auch nach wiederholtem Umkrystallisiren weder Eigenschaften noch Zusammensetzung ändern.

Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet f. $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$
C	40.66	—	40.00 pCt.
H	1.28	—	0.97 »
N	—	12.94	13.33 »

Es hatte sich also eine vierfach nitrirte Verbindung, die Tetraisoanthraflavinsäure gebildet.

Ihre Eigenschaften sind folgende:

Schmelzpunkt noch nicht bei 300°. Höher erhitzt: Verpuffung.
Sehr leicht löslich in Wasser mit rothgelber Farbe.
In Alkohol und in Aether ebenso.
In Eisessig schwer löslich.
In Benzol fast unlöslich.

In Salpetersäure schwer löslich mit gelber Farbe, krystallisirt daraus in gelben Blättchen.

In Alkalien und Ammoniak mit rother Farbe löslich. Ammoniakdämpfe färben die gelben Krystalle intensiv roth. Auch Tabakrauch bringt diese Veränderung hervor.

Wird die Lösung in Kalilauge oder Ammoniak mit Zinkstaub gekocht, so geht die rothe Farbe in rothgelb, gelb, schliesslich grüngelb und nach längerem Stehen an der Luft in dunkelgrün über. Auf Zusatz von Salzsäure wird diese Lösung purpurfarben und zeigt zwei Absorptionsbänder in Gelb.

Kochen mit Natriumsulfhydrat bringt ebenfalls eine Reihe von Farbenveränderungen hervor, bis schliesslich eine tiefviolette Lösung entsteht.

Beizen werden nicht angefärbt; dagegen werden Wolle und Seide schön orangegelb gefärbt. Beim Nitroalizarin ist gerade das Umgekehrte der Fall, Thonerdebeizen geben die bekannte schöne Orangefarbe, während Wolle und Seide nicht angefärbt werden.

Salze.

Unter ihnen ist besonders das Kaliumsalz durch seine Schönheit ausgezeichnet, und haben wir dasselbe zur weiteren Bestätigung der obigen Formel analysirt. Es wird am besten dargestellt durch Zusatz einer Lösung von essigsaurem Kali zur concentrirten Lösung der Nitrosäure. Beim Erkalten scheiden sich lange seidenglänzende rubinrothe Nadeln aus, die krystallwasserhaltig sind. Bei 120° verlieren sie das Krystallwasser und nehmen die lufttrockenen Krystalle an Gewicht ab um:

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_2(NO_2)_4O_2{<}^{OK}_{OK} 2H_2O - 2H_2O$
7.76	6.76 pCt.

Die Kaliumbestimmung ergab im wasserfreien Salz:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_2(NO_2)_4O_2{<}^{OK}_{OK}$
K	15.78	15.70 pCt.

Es hatte sich also das neutrale Salz gebildet.

Das Natriumsalz ist viel leichter löslich als das Kaliumsalz.

Das Silbersalz bildet sich beim Versetzen einer heissen, ammoniakalischen Lösung der Nitroverbindung mit salpetersaurem Silber. Lange, glänzende, rothbraune Nadeln.

Die Anthraflavinsäure, auf deren grosse Aehnlichkeit mit der Isoanthraflavinsäure hingewiesen wurde, giebt ebenfalls eine Tetranitroverbindung [1]). Ferner auch das von Schunck und dem Einen von uns entdeckte Anthrarufin [2]). wie dies Liebermann und Giesel [3]) gezeigt haben. Von diesen beiden Bioxyanthrachinonen ist nachgewiesen, dass ihre Hydroxylgruppen auf die beiden Benzolkerne vertheilt sind, und so ist dies eine weitere Stütze für unsere Annahme, dass dasselbe bei der Isoanthraflavinsäure der Fall ist.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

---

204. Victor Meyer: Ueber Nitrosokörper und die Ketinbildung.

(Eingegangen am 26. April.)

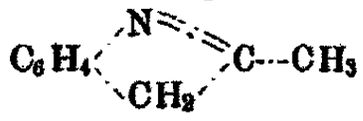
Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigäther und seine Homologen entstehen, wie ich vor einigen Jahren zeigte, 3 verschiedene Arten von Substitutionsprodukten, nämlich:

1) Nitrosoacetessigäther $CH_3 --- CO --- CH(NO) --- COOC_2H_5$,
2) Nitrosoaceton $CH_3 --- CO --- CH_2(NO)$ und dessen Homologe,
3) Nitrosopropionsäure $CH_3 --- CH(NO) --- COOH$ (und, nach neuen Versuchen des Hrn. Wleugel, auch deren Homologe).

Von diesen Substanzen verhält sich, soweit bisher geprüft, nur die Nitrosopropionsäure bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff den sonstigen bekannten Nitrosokörpern gleich, indem sie in Amidopropionsäure (Alanin) übergeht [4]). Die Nitrosoacetone zeigen ein durchaus anderes Verhalten; unter Verdoppelung des Moleküls gehen sie in »Ketine« über. Während man erwarten sollte, dass z. B. das Keton $CH_3 --- CO --- CH_2(NO)$ ein Amidoaceton $CH_3 --- CO --- CH_2(NH_2)$ oder dessen Anhydrid $CH_3 --- C --- CH_2$ (mit N) geben werde, liefert es statt der Base C_3H_5N eine solche, deren

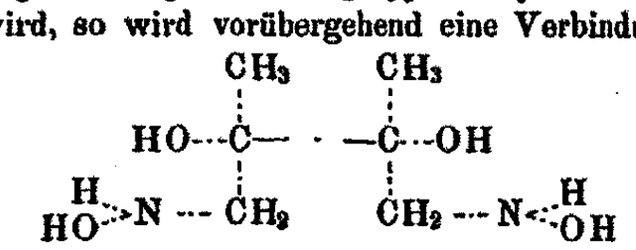
[1]) Schunck und Roemer, Lit. Philos. Soc. Manchester 1876.
[2]) Schunck und Roemer, diese Berichte XI, 1176.
[3]) Liebermann und Giesel, diese Berichte XII, 188.
[4]) Diese Berichte XIII, 1116.

empirische Formel 1 Wasserstoffatom weniger enthält, deren Molekül aber durch die Formel $(C_3H_4N)_2$ d. i. $C_6H_8N_2$ ausgedrückt wird. Dies Verhalten weicht nicht nur von dem der übrigen Nitrosokörper, sondern auch von dem der Nitroacetone ab; denn Baeyer's Orthonitrophenylaceton $C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH_2}\cdots CO\cdots CH_3$ liefert bei der Reduktion in ganz normaler Weise das Anhydrid der entsprechenden Amidoverbindung $C_6H_4{<}^{NH_2}_{CH_2}\cdots CO\cdots CH_3$, das Methylketol von der Zusammensetzung und Molekulargrösse der Formel

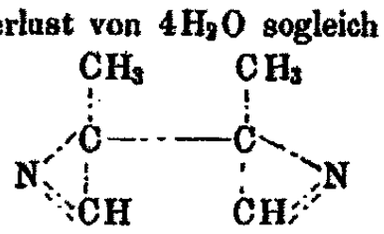


entspricht.

Das abweichende Verhalten der Nitrosoketone wurde bisher nur durch die Annahme zu erklären versucht, dass bei der Reduktion Pinakonbildung eintrete [1]). Wenn bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Nitrosoaceton in erster Linie die Nitrosogruppe zu $\cdots NH(OH)$ reducirt und gleichzeitig die CO-gruppe in pinakonartige Bindung übergeführt wird, so wird vorübergehend eine Verbindung:



entstehen, die durch Verlust von $4H_2O$ sogleich zu:



also einem Körper von der Zusammensetzung des Ketins führt. Selbstverständlich könnten bei einem derartigen Körper die Kohlenstoff- und Stickstoffatome noch in mannichfach andrer Art gebunden sein.

Eine Schwierigkeit bietet indessen die Annahme einer Pinakonbildung, wenn man bedenkt, dass die Umwandlung der Nitrosokörper in Ketine mit der gleichen Leichtigkeit wie die der Nitrokörper in Amine, d. h. fast momentan und unter spontaner Erhitzung beim Schütteln mit Zinnchlorürlösung, Zinn und Salzsäure etc. vor sich geht, Reaktionen, bei denen die gewöhnlichen Acetone gar nicht afficirt, und weder in secundäre Alkohole, noch in Pinakone verwandelt werden. Ist die Hypothese richtig, so involvirt sie jedenfalls den weiteren

[1]) Diese Berichte XIV, 1470.

Schluss, dass bei Anwesenheit einer Nitrosogruppe die CO-gruppe viel leichter reducirbar sei, als in den unsubstituirten Acetonen.

Zur Erklärung des abweichenden Verhaltens der Nitrosoketone wurde auch gelegentlich der Möglichkeit gedacht, dass diese Körper keine Nitrosogruppe, sondern die Oximidgruppe $=N-OH$ enthielten [1]). Diese Annahme beseitigt freilich die eben erwähnte Schwierigkeit nicht, kommt aber immerhin in Betracht, da die Anwesenheit von NO in den Nitrosoacetonen direkt bisher niemals bewiesen ist, und dieselben mehrfach (so in ihrem Verhalten gegen Phenol und Schwefelsäure — diese Berichte XI, 696) ein von dem anderer Nitrokörper abweichendes Verhalten zeigen. Obwohl nun auch ich der Auffassung derselben als Nitrosoverbindungen vorläufig den Vorzug gebe, habe ich doch wiederholt auf die Möglichkeit hingewiesen, dass z. B. dem Nitrosoacetessigäther die Formel:

$$CH_3 \cdots CO \cdots \overset{\overset{\|}{N}}{\underset{|}{C}} \cdots COOC_2H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad N \cdots OH$$

zukommen könne. M. Conrad [2]) hat kürzlich bezüglich der Constitution des Nitrosomalonsäureesters die gleiche Frage aufgeworfen, und bei der Wahl zwischen den Formeln:

$$\begin{array}{l} COOCH_5 \\ \vdots \\ C \cdots \overset{H}{\underset{NO}{<}} \\ \vdots \\ COOCH_5 \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{l} COOCH_5 \\ \vdots \\ C \equiv N \cdots OH \\ \vdots \\ COOCH_5 \end{array}$$

entscheidet er sich auf Grund seiner Versuche für die erstere; er schliesst, dass demgemäss wohl auch der Nitrosoacetessigäther die Gruppe CH(NO) und nicht C≡N···OH enthalte. Hierzu ist aber zu bemerken, dass die Nitrosomalonsäure bei der Reduktion nach Baeyer Amidomalonsäure liefert, also gewiss eine normale Nitrosoverbindung ist, während der Nitrosoacetessigäther gegen nascirenden Wasserstoff ein anderes Verhalten zeigt; auch er liefert einen Körper vom Typus der Ketine (siehe die folgende Abhandlung). Es dürfte also wohl das über Nitrosomalonsäure Ermittelte nicht ohne Weiteres auch auf den Nitrosoacetessigäther anwendbar sein.

Zur Lösung der verschiedenen Fragen, die bezüglich der Ketinbildung und der Constitution der Nitrosoacetone noch offen stehen, sind im hiesigen Laboratorium Versuche in etwas ausgedehnterem Maasse in Angriff genommen worden. In den nächstfolgenden Mittheilungen sind einige der erhaltenen Resultate beschrieben. Weitere

---

[1]) Diese Berichte XIV, p. 1470.
[2]) Liebig's Annalen 209, 213.

Versuche, bei welchen die Lösung von anderen Gesichtspunkten aus angestrebt und zumal die Einführbarkeit von Hydroxylaminresten in die Acetone verwerthet wird, hoffe ich bald mittheilen zu können.

Zürich, April 1882.

205. S. Wleügel: Zur Kenntniss des Nitrosoacetessigäthers.

(Eingegangen am 26. April.)

Da unter den drei verschiedenen Arten von Nitrosoverbindungen, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester und seine Homologen entstehen: 1) dem Nitrosoacetessigäther, 2) der Nitrosopropionsäure und 3) den Nitrosoacetonen, — nur die Nitrosopropionsäure die normal zu erwartende Reduktion zur Amidopropionsäure zeigt, während die Nitrosoacetone bei der Einwirkung von Wasserstoff unter Zusammentritt zweier Moleküle die von V. Meyer und Treadwell studirten Ketine bilden, so schien es wichtig, auch den Nitrosoacetessigester selbst, den einzigen Vertreter der unter 1) genannten Körpergruppe, auf sein Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff zu untersuchen. Die Versuche, welche ich zu diesem Zwecke unternahm, zeigten, dass sich derselbe bei der Reduktion genau so wie die Nitrosoketone verhält, d. h. dass durch Reduktion die Nitrosogruppe nicht in die Amidogruppe übergeht, sondern vielmehr auch hier Ketinbildung eintritt.

Darstellung des Nitrosoacetessigesters.

Der zu meinen Versuchen angewandte Nitrosoacetessigester wurde nach der von V. Meyer angegebenen Methode[1]) bereitet. Von Wichtigkeit ist dabei das Einhalten gewisser Verhältnisse; ich erhielt die besten Resultate beim Arbeiten nach folgender Vorschrift:

Zu einer Lösung von 16 g Natronhydrat in 500 ccm Wasser setzt man unter Umschütteln nach und nach 50 g Acetessigester, welche rasch gelöst werden; hierauf versetzt man die Lösung mit 29 g Natriumnitrit, welche in 200 ccm Wasser gelöst sind. Zu dem gut abgekühlten Gemisch setzt man nun unter beständigem Umschütteln 200 ccm 20procentiger Schwefelsäure. Aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung wird durch Ausschütteln mit Aether der unveränderte Acetessigester entfernt, das Gemisch hierauf mit Schwefelsäure wieder angesäuert und nun durch Ausschütteln mit Aether der gebildete Nitro-

[1]) Diese Berichte X, 2076.

acetessigester gewonnen. Die ätherische Lösung wird in's Vacuum über Schwefelsäure gebracht, wo nach einigen Tagen das gelbgefärbte Oel, auf Zusatz von einigen Kryställchen, erstarrt.

Mehrere Male wurde der Ester auf diese Weise in grossen (2 — 3 cm langen) Krystallen erhalten, welche ich ebenso wie einige andere später zu beschreibende Körper demnächst auch in krystallographischer Hinsicht zu untersuchen gedenke. Gewöhnlich, wenn ich nicht auf die Gewinnung von grösseren Krystallen ausging, kühlte ich die ölige Flüssigkeit unter Umrühren ab, wobei sie zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe kam dann nach mehrmaligem Auspressen zwischen Filtrirpapier ohne weiteres zur Anwendung.

Die Ausbeute war beinahe die von V. Meyer erhaltene, in einzelnen Fällen eine noch bessere; so erhielt ich einmal aus 100 g Acetessigester sogar 88 g Nitrosoverbindung.

Reduktion des Nitrosoacetessigesters.

Als Reduktionsmittel dient entweder Zinn und Salzsäure, oder besser in concentrirter Salzsäure gelöstes Zinnchlorür. Der Ester wird, da die Reaktion unter starker Wärmeentwickelung vor sich geht, nach und nach unter fortwährendem Umschütteln und Abkühlen zugesetzt. Die Lösung bleibt einige Stunden stehen, wird dann mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das mit Natronlauge ganz genau neutralisirte Filtrat wird auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und der fein zerriebene Rückstand mit kochendem Petroleumäther mehrmals extrahirt. Wenn dieser grösstentheils abdestillirt ist, so erstarrt der Rückstand beim Abkühlen zu einer gelblichen Masse von ausgezeichneter Krystallisationsfähigkeit. Die Ausbeute beträgt indessen nicht mehr als circa 15 pCt. des angewendeten Nitrosoacetessigesters. Die Masse wird am Besten auf die Weise gereinigt, dass man sie in Alkohol löst, diese Lösung unter starkem Umschütteln in Wasser giesst und den entstehenden, feinen Niederschlag durch Kochen löst. Nach Entfärbung der Lösung mit Thierkohle krystallisirt die Verbindung beim Abkühlen des Filtrates in langen farblosen Nadeln.

Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 85.5° C. und erstarrt beim Erkalten grobkrystallinisch; stärker erhitzt, siedet sie bei 315—317° C. (corrig.) unter geringer Zersetzung und destillirt ohne Rückstand. Eine Vorprüfung ergab, dass eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf wegen der Zersetzbarkeit der Substanz nicht möglich ist; ebensowenig gelang eine solche, wenn kochendes Anthracen (Sp. 360°) oder Phenanthren (Sp. c. 340°) als Erhitzungsmittel angewendet wurden. Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in Nadeln, kalter Aether nimmt grosse Mengen des Körpers auf; derselbe krystal-

lisirt aus der ätherischen Lösung in Nadeln, zum Theil in rhomboëderähnlichen Krystallen vom gleichen Schmelzpunkt wie ihn die Nadeln zeigen.

Die Analyse des über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Körpers ergaben folgende Resultate.

0.1921 Substanz gaben:

0.1175 g Wasser = 0.01306 g Wasserstoff = 6.80 pCt. Wasserstoff.

0.4020 g Kohlensäure = 0.10964 g Kohlenstoff = 57.07 pCt. Kohlenstoff.

0.0812 g Substanz lieferten

7.6 ccm feuchtes Stickstoffgas bei 10.7° C. und 731.9 mm Druck = 10.75 pCt. Stickstoff.

0.1850 g Substanz lieferten:

0.1107 g Wasser = 0.0123 g Wasserstoff = 6.65 pCt. Wasserstoff.

0.3855 g Kohlensäure = 0.10514 g Kohlenstoff = 56.83 pCt. Kohlenstoff.

0.2271 g Substanz gaben:

21.85 ccm feuchten Stickstoff bei 9.0° C. und 728 mm Druck = 11.07 pCt. Stickstoff.

Die Zahlen stimmen auf die Formel $C_{12}H_{16}N_2O_4$.

	Gefunden				Ber. f. $C_{12}H_{16}N_2O_4$
C	57.07	—	56.83	—	57.14 pCt.
H	6.80	—	6.65	—	6.35 »
N	—	10.75	—	11.07	11.11 »

Die Verbindung erwies sich durch ihr Verhalten gegen concentrirte Kalilauge als der Aethylester einer Säure. Die Verseifung wird unter Rückflusskühlung ausgeführt, indem man auf 5 g Ester 4 g Kalihydrat in 10 ccm Wasser gelöst, anwendet; nach $^1/_4$stündigem Kochen ist der Ester verschwunden und es scheiden sich feine, verfilzte Nadeln, das Kalisalz einer Säure, ab. Nach Zusatz von Wasser wurde ein Theil der Lösung abdestillirt; das Destillat scheidet, mit Potasche versetzt, eine farblose Flüssigkeit ab, von welcher Proben mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid die charakteristischen Gerüche nach Aetylacetat resp. Benzoat lieferten. Der grösste Theil des Destillats wurde mit geglühtem Barythydrat getrocknet, und destillirte dann constant bei 78.9—79.1° C. Derselbe bestand aus reinem Aethylalkohol.

Der alkalische Rückstand der Destillation gab auf Zusatz von Salzsäure einen reichlichen, weissen, krystallinischen Niederschlag, die freie Säure. Ich bezeichne dieselbe wegen ihrer Verwandtschaft mit den Ketinen als

Ketindicarbonsäure.

Nach dem Auswaschen und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser bildet die Säure farblose, stark glänzende kubische Krystalle. Diese sind in Alkohol und Aceton leicht löslich, weniger in kochendem Wasser, Toluol und Chloroform, beinahe unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Die Substanz reagirt stark sauer auf Lakmus und Methylorange und zersetzt Carbonate.

Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche beim Erhitzen auf 110° weggehen, wobei die Krystalle unter Beibehalten ihrer Form undurchsichtig werden.

0.5254 g lufttrockene Säure verloren nach anderthalbstündigem Erhitzen auf 110° C. 0.0829 g Wasser = 15.78 pCt.

	Gefunden	Ber. f. $C_8H_8N_2O_4 + 2H_2O$
H_2O	15.78	15.52 pCt.

Die wasserfreie Säure schmilzt bei 200—201° C., wobei sie beinahe augenblicklich unter Gasentwickelung zersetzt wird.

Die Analyse stimmt auf die nach der Zusammensetzung des Esters zu erwartende Formel $C_8H_8N_2O_4$, wie folgende Zahlen zeigen.

0.1943 g der bei 110° getrockneten Säure lieferten:

0.0701 g Wasser = 0.00779 g Wasserstoff = 4.01 pCt. Wasserstoff.

0.3465 g Kohlensäure = 0.0945 g Kohlenstoff = 48.64 pCt. Kohlenstoff.

	Gefunden	Berechnet
C	48.64	48.98 pCt.
H	4.01	4.08 »

Bei langsamem Abkühlen der wässerigen Lösung erhält man oft lange, nadelförmige Krystalle, welche, wenn man sie in der Mutterlauge lässt, in die kubischen übergehen. Beim Liegen an der Luft werden sie nach und nach undurchsichtig und zeigen dann denselben Schmelzpunkt wie die wasserfreie Säure.

Salze der Ketindicarbonsäure.

Das Baryumsalz wird durch Erwärmen der festen Säure mit in Wasser suspendirtem Baryumcarbonat dargestellt. Die von überschüssigem Carbonat abfiltrirte Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Bei langsamem Abkühlen erhält man das Salz in schönen, glasglänzenden, harten Krystallen, die sich an der Luft unverändert halten.

0.2922 g lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 140° C. erst nach längerer Zeit 0.0398 g Wasser = 13.62 pCt. Wasser und gaben:

0.1768 g Baryumsulfat = 0.1040 g = 35.58 pCt. Baryum.

Das Salz enthielt nach diesen Bestimmungen 3 Moleküle Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. f. $C_8H_6BaN_2O_4 + 3H_2O$
Ba	35.58	35.59 pCt.
H_2O	13.62	14.03 »

Aus der Mutterlauge scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur ein Barytsalz mit höherem Wassergehalt in feinen luftbeständigen Nadeln aus.

Silbersalz. Das Ammoniumsalz giebt mit Silbernitrat einen gelblich weissen Niederschlag, auf den das Tageslicht nicht einwirkt; beim Trocknen bei 110° verändert er sein Gewicht nicht.

Beim Glühen von 0.3113 g des bei 110° getrockneten Salzes erhielt ich 0.1635 g Silber = 52.52 pCt.

	Gefunden	Ber. f. $C_8H_6Ag_2N_2O_4$
Ag	52.52	52.68 pCt.

Das Kaliumsalz, dargestellt aus dem Baryumsalz mit Kaliumsulfat, bildet, wie schon erwähnt, feine verfilzte Nadeln.

Das Ammoniumsalz krystallisirt ebenso in langen, feinen Nadeln, wenn man eine Lösung der Säure in Ammoniak über Schwefelsäure stehen lässt.

Das Bleisalz krystallisirt beim Stehenlassen einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Bleiacetat in halbkugelförmigen Warzen.

Kobaltnitrat liefert einen hellrothen, krystallinischen Niederschlag, Eisenchlorid einen amorphen, gelben und Kupfersulfat einen grünlichen Niederschlag; Quecksilberchlorid fällt das Ammoniumsalz nicht.

Ketindicarbonsäureäthylester

habe ich bereits oben beschrieben; ich habe nur über sein Verhalten gegen Säuren noch einiges hinzuzufügen; von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird die Verbindung gelöst und aus letzterer Lösung durch Zusatz von Wasser unverändert gefällt. Bei näherer Untersuchung zeigte sich, dass der Ester eine lockere Verbindung mit Salzsäure eingeht.

0.2036 g über Schwefelsäure getrockneten Esters wurden in einem Wägefläschchen abgewogen und trocknes Salzsäuregas darüber geleitet; die Masse nahm ein körniges Aussehen an und blieb das Gewicht nach 1—1½stündigem Ueberleiten constant = 0.2608 g. Die Verbindung raucht stark an der Luft, weswegen sie sich nicht zur Analyse eignet. Wird ein trockner Luftstrom darüber geleitet, so ist nach einer halben Stunde alle Salzsäure ausgetrieben und man erhält das ursprüngliche Gewicht an Ester zurück. Der Schmelzpunkt des so zurückgewonnenen Esters war genau 85.5° C.

Das Gewicht der aufgenommenen Salzsäuremenge beträgt 0.0572 g.

	Gefunden	Ber. f. $C_{12}H_{16}N_2O_4 + 2HCl$
HCl	21.93	22.46 pCt.

Eine Verbindung des Salzsäure-Additionsproduktes mit Platinchlorid konnte nicht erhalten werden.

Verhalten der Ketindicarbonsäure beim Erhitzen.

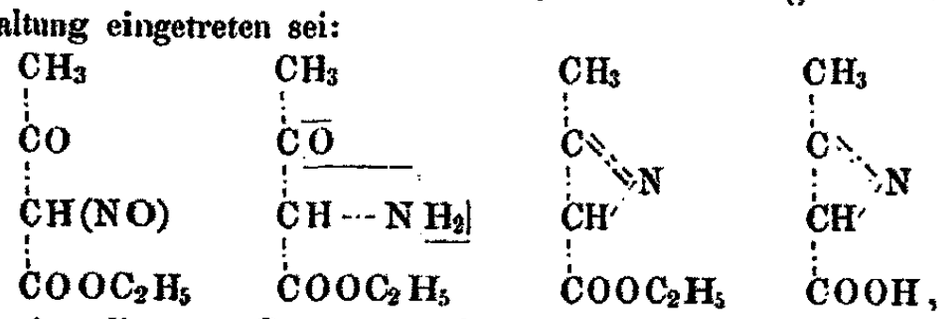
Wie oben angeführt, zersetzt sich die Säure unter starker Gasentwickelung beim Schmelzen, und zwar vollständig, wenn eine kleine Menge angewendet wurde. Um die hierbei vor sich gehende Reaktion näher kennen zu lernen, wurde das entweichende Gas aufgesammelt und untersucht. Dasselbe erwies sich als reine Kohlensäure. Quantitative Bestimmungen ergaben, dass dieselbe in folgender Menge auftritt: 45.3 und 44.4 pCt. der angewandten wasserfreien Säure. Unter der Annahme, dass die Säure 2 Moleküle Kohlensäure verliert, berechnen sich 44.9 pCt. Kohlensäure.

Die Spaltung der Säure verläuft also unter Verlust von 2 Molekülen Kohlensäure und wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_8H_8N_2O_4 = 2CO_2 + C_6H_8N_2.$$

Das ausser Kohlensäure entstehende Produkt ist eine ölige Base, die aber bei der Versuchstemperatur gebräunt und theilweise zersetzt wird. Sie besitzt den charakteristischen Geruch des neuerdings von Treadwell und Steiger dargestellten Ketins, welches, wie diese Chemiker fanden, ebenfalls bei der Destillation grössentheils verharzt wird. Es gelang mir übrigens, aus dem theilweise zersetzten Produkte mittelst Salzsäure und Platinchlorid eine kleine Menge eines krystallisirten Platinsalzes zu erhalten, welches ich mit dem Platinsalze des Ketins genau zu vergleichen beabsichtige.

Nach dem Mitgetheilten verläuft die Reduktion des Nitrosoacetessigäthers eben so wie die der einfachen Nitrosoacetone; es findet Zusammentritt zweier Moleküle unter Ketinbildung statt. Die Annahme, dass, wie bei der Bildung von Baeyer's Methylketol, eine einfache Reduktion von NO zu NH_2 und dann folgende Wasserabspaltung eingetreten sei:



dass also die neue Säure statt der von mir angenommenen Formel $C_8H_8N_2O_4$ ($= 2C_4H_4NO_2$) die Zusammensetzung $C_4H_5NO_2$ habe, ist durch das Ergebniss der Wasserstoffbestimmung ausgeschlossen; denn obwohl beide Formeln, die in ihrem einfachsten empirischen Aus-

drucke $C_4H_4NO_2$ [1]) und $C_4H_5NO_2$ lauten, sich nur um H_1 unterscheiden, so ist doch die für beide berechnete Wasserstoffmenge eine sehr verschiedene:

	Berechnet für $C_4H_5NO_2$	Berechnet für $C_4H_4NO_2$ [1])	Gefunden
H	5.05	4.08	4.01 pCt.

Uebrigens spricht auch der hohe Siedepunkt (315 — 317°) des Esters (dessen Dampfdichte freilich, wie erwähnt, nicht bestimmt werden kann) für die doppelte Formel. Berücksichtigt man weiter, dass für das ganz analog entstehende Diäthylketin die verdoppelte Formel durch die Dampfdichtebestimmung bewiesen ist und für das Dipropylketin das gleiche aus der Zusammensetzung des salzsauren-, beziehungsweise Platinsalzes folgt, so kann, wie ich glaube, die Formel $C_8H_8N_2O_4$ der neuen Säure nicht bezweifelt werden.

Die Frage nach ihrer Constitution hängt natürlich aufs innigste mit der nach der Struktur der Ketine zusammen. Bei Zugrundelegung der von V. Meyer und Treadwell als möglich hingestellten Formeln der Ketine kommt man für die Entstehung und Constitution der Ketindicarbonsäure zu dem Schema:

$$2\,CH_3\cdots CO\cdots CHNO\cdots COOC_2H_5 + 3\,H_2$$

$$= 4\,H_2O + \begin{array}{l} \\ CH_3\cdots C\cdots C\cdots COOC_2H_5 \\ \\ CH_3\cdots C\cdots C\cdots COOC_2H_5 \\ \end{array}\begin{array}{l} N \\ \\ \\ \\ N \end{array}$$

Weitere Untersuchungen werden nothwendig sein, um die Constition der Säure endgültig zu bestimmen. Speciell wird es von Interesse sein zu erfahren, ob die von Treadwell durch Oxydation des Diäthylketins mit Kaliumpermanganat erhaltene Säure eine Ketincarbonsäure, und vielleicht ein Homologes der von mir erhaltenen ist. Zu berücksichtigen ist ferner, dass die Ketine möglicherweise dem Pyridin verwandter sind, als die bisher aufgestellten Formeln ausdrücken; nach seiner Zusammensetzung könnte z. B. das Ketin auch ein zweifach methylirtes Pyridin sein, in welchem die eine der CH-Gruppen durch Stickstoff ersetzt ist. Sowohl die chemischen Eigenschaften wie die physiologischen Wirkungen [2]) der Ketine scheinen wenigstens auf gewisse Aehnlichkeiten mit den Pyridinbasen hinzudeuten.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

[1]) Diese Formel, die dem Gesetze der paaren Valenzen widerspricht, wäre selbstverständlich wenigstens mit 2 zu multipliciren.

[2]) Diese Berichte XIV, 1470.

206. S. Wleügel: Ueber Nitrosobuttersäure.

(Eingegangen am 26. April.)

Durch Behandlung von Methylacetessigäther mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung erhielten V. Meyer und J. Züblin[1]) im Jahre 1878 die Nitrosopropionsäure, welche sie aus der wässrig-weingeistigen Lösung mittelst Aether extrahirten. Die homologe Nitrosobuttersäure konnten sie indessen so nicht erhalten. Später hat Gutknecht im hiesigen Laboratorium das Verfahren zur Gewinnung der Nitrosopropionsäure durch Vermeiden des Ausschüttelns mit Aether und Verwerthung der völligen Unlöslichkeit des Silbersalzes wesentlich verbessert, und dann diese Säure näher untersucht; bis jetzt ist dieselbe der einzige Repräsentant der Nitrosofettsäuren geblieben.

Von Interesse war es nun zu untersuchen, ob die verbesserte, von Gutknecht angewandte Methode auch für Darstellung der höheren Homologen sich eigne, und ich habe, nach Aufforderung des Hrn. Prof. V. Meyer, eine Untersuchung ausgeführt über die nächste Homologe, die

α-Nitrosobuttersäure $CH_3 --- CH_2 --- CH(NO) --- COOH$.

In der That fand ich, dass dieselbe sich nach dem modificirten Verfahren leicht erhalten lässt.

Der dazu nothwendige Aethylacetessigester wurde aus Natriumacetessigester und Aethylbromid bereitet. Da es wünschenswerth war, das zu erwartende Silbersalz der Nitrosobuttersäure wenn möglich direkt rein (zumal frei von AgCl) zu bekommen, wurde mit chlorfreien Materialien (Natron, Natriumnitrit) gearbeitet[2]).

Zu einer Mischung von 1.2 g Natronhydrat, das in 3 ccm Wasser gelöst war, und ca. 50 ccm Alkohol, wurden 5 g Aethylacetessigester gebracht, dann wurden 50 ccm Wasser und 5 g gelöstes Natriumnitrit zugefügt; die Mischung wurde mit Salpetersäure angesäuert, dann mit Natronlauge alkalisch gemacht und 2—3 Tage sich selbst überlassen. Aus der Flüssigkeit, die nun mit Salpetersäure ganz genau neutralisirt wurde, fällte Silbernitrat einen weissen Niederschlag, welcher, nach Entfernung von beigemengtem Silbernitrit durch Auswaschen mit Wasser, reines Nitrosobuttersaures Silber ist.

Dies Salz, mit einer ungenügenden Menge Salzsäure zersetzt, liefert die Nitrosobuttersäure, die aus ihrer wässrigen Lösung im Vacuum krystallisirt.

---

[1]) Diese Berichte XI, 694.

[2]) Chlorfreies Natriumnitrit bereitete ich mir aus käuflichem, indem ich in einer Probe desselben zunächst den Chlorgehalt bestimmte und dann, aus verdünnter Lösung, das Chlor mit genau der nöthigen Menge Silbernitrat ausfällte.

Die freie Säure bildet zweigartig zusammengewachsene, seideglänzende Nadeln, welche unter dem Mikroskop als flache Prismen mit deutlichen Endflächen erscheinen.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte folgende Resultate.

0.1727 g gaben:

0.0962 g Wasser = 0.01069 g Wasserstoff = 6.19 pCt. Wasserstoff.
0.2581 g Kohlens. = 0.07039 g Kohlenstoff = 40.76 pCt. Kohlenstoff.

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_7NO_3$
C	40.76	41.03 pCt.
H	6.19	5.98 »

Bei 151° C. schmilzt die Säure unter Zersetzung und starker Gasentwicklung. Sie wird von Alkohol leicht gelöst, weniger leicht von Aether und Wasser, schmeckt und reagirt sauer und löst sich in Ammoniumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung. Das Ammoniumsalz lieferte mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der mit dem schon erwähnten Silbersalze identisch ist.

Das Silbersalz, auf die oben angegebene Weise erhalten, bildet ein weisses, im trockenen Zustande gegen das Licht wenig empfindliches Pulver; es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Salpetersäure.

0.1767 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben:

0.1138 g Chlorsilber = 0.08565 g Silber = 48.48 pCt. Silber.

0.1170 g lieferten:

6.3 ccm feuchten Stickstoff bei 11.4° C. und 718.2 mm Druck = 6.05 pCt. Stickstoff.

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_6AgNO_3$
Ag	48.48	48.21 pCt.
N	6.05	6.25 »

In ähnlicher Weise werden die übrigen Homologen des Acetessigäthers vermuthlich in homologe Nitrosofettsäuren übergeführt werden können.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, April 1882.

207. F. P. Treadwell und E. Steiger: Ueber Nitrosoaceton und Ketin.

(Eingegangen am 26. April.)

Vor einiger Zeit[1]) machte der eine von uns gelegentlich die Mittheilung, dass das von V. Meyer und J. Züblin entdeckte Nitrosoaceton $CH_3---CO---CH_2(NO)$ bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Uebersättigen mit Natronlauge unter Bildung von ziemlich viel Ammoniak eine ölige Base abscheide. Ueber diese können wir jetzt Näheres mittheilen.

Es wurde zuerst eine grössere Portion Nitrosoaceton dargestellt, wobei wir mit bestem Erfolg eine von Wleügel befolgte, demnächst genauer mitzutheilende Vorschrift benutzten.

Ueber die Eigenschaften des so erhaltenen Nitrosoacetons haben wir dem Bekannten nichts hinzuzufügen, als dass es sich leicht durch Sublimation in schneeweissen, silberglänzenden Nadeln erhalten lässt.

Einwirkung von Wasser auf Nitrosoaceton bei höherer Temperatur.

Lässt man verdünnte Salzsäure auf Nitrosoaceton bei höherer Temperatur (140° C.) einwirken, so findet die analoge Zersetzung statt, wie sie Gutknecht bei dem Homologen Nitromethylaceton gefunden hat[2]). Es bildet sich, wie zu erwarten, Essigsäure, Ameisensäure und Ammoniak nach der folgenden Gleichung:

$$C_3H_5O(NO) + 2H_2O = C_2H_4O_2 + CO_2H_2 + NH_3.$$

Die Essigsäure wurde mittelst der Eisenchloridreaktion, die Ameisensäure mittelst Silbernitrat und Quecksilberchlorid, und das Ammoniak durch Platinchlorid nachgewiesen.

Gutknecht hatte bekanntlich gefunden, dass das nächst höhere Homologe, das Nitrosomethylaceton, unter diesen Bedingungen glatt in Essigsäure und Ammoniak zerfiel.

Silbersalz des Nitrosoacetons.

Löst man Nitrosoaceton in Wasser auf, neutralisirt mit Ammoniak und fällt mit der berechneten Menge Silbernitrat, so entsteht ein goldgelber Niederschlag, der sich am Lichte rasch dunkel färbt.

Seine Formel ist $CH_3---CO---CHAg(NO)$.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_3H_4AgNO_2$	Gefunden
Ag	55.66	55.59 pCt.

[1]) Diese Berichte XIV, 1468.

[2]) Inaugural-Dissertation, Zürich, p. 15. Diese Berichte XII, 2291.

In Wasser und Alkohol ist das Silbersalz schwer löslich.

Löst man Nitrosoaceton in der äquivalenten Menge Natriumalkoholat auf und fügt das berechnete Quantum Benzylchlorid hinzu, erhitzt mit aufgesetztem Kühler, bis die Masse nicht mehr alkalisch reagirt, vertreibt den Ueberschuss des Alkohols und extrahirt mit Aether, so krystallisiren lange Nadeln, vermuthlich Benzylnitrosoaceton. Wir beabsichtigen, die Reaktion näher zu studiren.

Reduktion des Nitrosoacetons. Ketin.

Während die Darstellung der früher beschriebenen Ketine aus dem Nitrosomethyl-, Aethyl- und Propylaceton keine Schwierigkeiten bietet, gelang uns die Bereitung des »Ketins« aus dem einfachsten Nitrosoaceton $CH_3{-}CO{-}CH.(NO)$, wegen der grösseren Zersetzbarkeit der Base, nur bei Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaassregeln.

Das Nitrosoaceton wurde in Portionen von ca. 10 g mit Zinn und Salzsäure reducirt. Am besten gelingt die Reduktion, wenn man das Keton nach und nach zu der Reduktionsmischung giebt. Die Umsetzung geht sehr rasch vor sich unter bedeutender Temperaturerhöhung, weshalb man stets gut abkühlt.

Die reducirte Masse wird mit Wasser stark verdünnt, entzinnt und nur soweit eingedampft, bis die klare Flüssigkeit eben anfängt, sich zu bräunen. Treibt man die Concentration noch weiter, so findet leicht Schwärzung und Zersetzung statt.

Die Lösung wird nun unter Abkühlung mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, wobei sich das Ketin in Form von braunen Oeltropfen abscheidet. Man extrahirt einige Male mit Aether, destillirt den Ueberschuss des Aethers ab und zwar so, dass sich das Oel noch in ätherischer Lösung befindet. (Verjagt man allen Aether und überhitzt, so bleibt ein braunes Oel zurück, das sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt, und welches mit Salzsäure und Platinchlorid eine harzige Masse liefert.)

Das freie Ketin konnten wir nicht rein bekommen, da es sich bei der Destillation grösstentheils zersetzt. Es bildet ein Oel von intensivem Alkaloïdgeruch und einem ungefähren Siedepunkt von 170 bis 180°.

Dagegen erhielten wir aus der verdampften ätherischen Lösung, auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid, ein gut krystallisirendes

Platindoppelsalz.

Dasselbe bildet goldgelbe Blättchen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich sind.

Die Platinbestimmung ergab:

	Berechnet f. $C_6H_8N_2.2HCl + PtCl_4$	Gefunden
Pt	37.58	37.48 pCt.

Das Ketin ist also, wie seine beiden höheren Homologen, Dimethylketin und Diäthylketin, eine zweisäurige Base.

Die Verbrennung des Platindoppelsalzes mit Bleichromat ergab:

	Berechnet f. $C_6H_8N_2 . 2HCl + PtCl_4$	Gefunden
C	13.91	13.94 pCt.
H	1.93	2.39 »

Es sind nun also bis zur Propylverbindung hinauf die Ketine mit gerader Kohlenstoffzahl alle bekannt. Sie besitzen die Formeln:

$C_6H_8N_2$;	$C_8H_{12}N_2$;	$C_{10}H_{16}N_2$;	$C_{12}H_{20}N_2$
(Ketin)	(Dimethylketin)	(Diäthylketin)	(Dipropylketin).

Die drei ersten sind zweisäurige Basen, die letzte, das Dipropylketin, ist dagegen einsäurig.

Bemerkenswerth ist ferner, dass das erste und einfachste Glied der Reihe, das Ketin, das unbeständigste ist; gerade wie das Nitrosoaceton, aus dem es entsteht, weniger beständig ist, als seine höheren Homologen. Das Dimethylketin, welches 4 Methylgruppen im Molekül enthält, ist das einzige feste, gut krystallisirte Ketin [Schmp. 85° C.], während die Homologen flüssig sind. — Das Studium der Ketine wird fortgesetzt.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

---

208. Carl Langer: Ueber Gesetzmässigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine.

(Eingegangen am 26. April.)

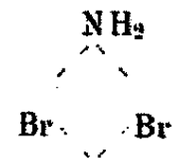
Aus den zahlreichen Untersuchungen, welche über die Substitution der aromatischen Amine ausgeführt sind, lässt sich eine Regelmässigkeit ableiten, welche, da bisher kein derselben widersprechender Fall beobachtet ist, wohl von manchen Chemikern bereits als bewiesen angesehen wird. Wegen des allgemeinen Interesses derselben, und weil die Zahl der beobachteten, übereinstimmenden Fälle immerhin noch der Vergrösserung bedarf, wenn die Regel als allgemein gültig angesehen werden soll, habe ich, auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer, eine Untersuchung unternommen, über deren erste Ergebnisse ich im Folgenden kurz berichten möchte.

Wird Anilin mit Chlor oder Brom behandelt, so entsteht Trichlor- resp. Tribromanilin, und man könnte daher a priori erwarten, dass Monochloranilin nur noch 2 Atome, Dichloranilin nur noch 1 Atom Chlor aufzunehmen im Stande sei. Dies ist indessen nur dann der Fall, wenn in den weiter zu substituirenden Chloranilinen

die Chloratome zur Amidogruppe die ortho- oder para-Stellung inne haben.

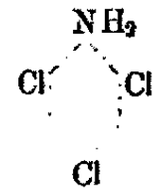
So nehmen in der That das Ortho- und das Parachloranilin noch 2 Atome, die Bichloraniline $C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1)\\ Cl & (2)\\ Cl & (4)\end{cases}$ und $C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1)\\ Cl & (2)\\ Cl & (6)\end{cases}$ noch 1 Atom Chlor auf, um in Trichloranilin überzugehen.

Ganz anders die meta-Derivate. Ein zum Amid in der Metastellung befindlicher Substituent verhält sich als ob er gar nicht anwesend wäre, er verringert die Zahl der Chloratome, welche das weiter zu substituirende Anilin noch aufzunehmen im Stande ist, in keiner Weise. So nimmt Metabromanilin noch 3 Atome Brom auf und liefert Tetrabromanilin (welches man bekanntlich durch Bromiren des Anilins selbst nicht erhalten kann), und das symmetrische Dibromanilin,



welches beide Bromatome zur Amidogruppe in der Metastellung enthält, verhält sich beim weiteren Bromiren ganz wie die bromfreie Base; mit Brom in der Kälte behandelt nimmt es, wie Anilin selbst, glatt 3 Bromatome auf, und giebt fünffachgebromtes Anilin.

Die hieraus sich ergebende Regel, dass bei weiterer Substitution des Anilins solche Substituenten, die zur Amido-Gruppe die Metastellung einnehmen, gar keinen bemerkbaren Einfluss ausüben und die Zahl der neu eintretenden Halogenatome nicht verringern, erklärt sich aus der Natur der Plätze, welche die Halogenatome im Trichlor- resp. Tribromanilin einnehmen, und der ausgesprochenen Neigung des Anilins, bei der Substitution gerade diese Plätze zu besetzen. Denn das Trichloranilin enthält beide Metaplätze unsubstituirt, es hat die Constitution



Die drei Plätze 2, 4 und 6 mit eminenter Leichtigkeit zu substituiren, ist aber nicht nur das Anilin selbst, sondern sind auch seine Substitutionsprodukte befähigt. Wird daher 1, 2 oder 1, 4 Chloranilin weiter chlorirt, so ergänzt es sich einfach zu gewöhnlichem, d. h. 1, 2, 4, 6 Trichloranilin, und entsprechend verhalten sich die an den Metaplätzen noch nicht substituirten Dichlor- und Dibromaniline.

Wird aber 1, 3 Bromanilin oder symmetrisches (1, 3, 5) Dibromanilin angewandt, so ist das Bestreben, die Plätze 2, 4 und 6 zu be-

setzen, noch eben so ungeschwächt vorhanden, wie im Anilin selbst, und deshalb erfolgt die Aufnahme von 3 weiteren Halogenatomen, ungeachtet der Anwesenheit früher schon eingetretener Substituenten.

Zweck meiner Arbeit ist, die Allgemeinheit dieser Regel zu prüfen, durch Einwirkung von Chlor und Brom auf eine Anzahl substituirter Aniline von bekannter Struktur, und Ermittelung der Zahl der in jedem Falle eintretenden Halogenatome.

Vorläufig habe ich folgende Versuche ausgeführt:

Einwirkung von Chlor auf Metanitranilin,
» » Chlor » Orthonitranilin,
» » Chlor » Parachloranilin,
» » Brom » Orthochloranilin,
» » Brom » Metachloranilin,

und bei allen Beispielen obige Gesetzmässigkeit bestätigt gefunden.

1. Einwirkung von Chlor auf Metanitranilin.

1 Theil reines Metanitranilin wurde in 25 Theilen concentrirter Salzsäure gelöst und mit 20 Theilen Wasser verdünnt. In diese Lösung wurde Chlor im langsamen Strome eingeleitet, und der Kolben in kaltes Wasser gestellt. Dabei scheiden sich reichliche Mengen von gelben Flocken aus, die von Zeit zu Zeit abfiltrirt werden. Die auf dem Filter gesammelten Flocken wurden abgepresst, mehrmals aus Alkohol und einmal aus Petroläther umkrystallisirt. So erhält man lange, schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. Die Reinigung ist ziemlich schwierig, denn es haftet den Krystallen hartnäckig ein bei 70 — 75° schmelzender intensiv gelb gefärbter Körper an, der jedoch nicht untersucht werden konnte. Die Analysen der 6 Mal umkrystallisirten Nadeln ergaben:

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_2NH_2NO_2Cl_3$
1. Cl	43.55	44.09 pCt.
2. Cl	43.51	

Der Körper ist sonach 3fach gechlortes Nitranilin, und das Metanitranilin nimmt also dieselbe Anzahl Chloratome auf, wie Anilin selbst. In gleicher Weise verhält es sich bekanntlich auch gegen Brom (Körner).

2. Einwirkung von Chlor auf Orthonitranilin.

Acetanilid wurde nach Körner's Vorschrift nitrirt, das Nitroacetanilid mit Natronlauge verseift, und das erhaltene Gemenge von Ortho- und Paranitranilin der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das aus dem Destillat ausgeschiedene Orthonitranilin wurde

aus Alkohol umkrystallisirt und hatte den Schmelzpunkt 70°. Dasselbe wurde in einem grossen Ueberschuss von Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und Chlor eingeleitet. Es schieden sich orangegelbe Flocken ab, die abfiltrirt aus Alkohol und zur vollständigen Reinigung aus Petroläther umkrystallisirt wurden. Sie hatten den Schmelzpunkt 99°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_2NH_2NO_2Cl_2$
Cl	33.93	34.29 pCt.

Es scheint dieses Dichlornitranilin mit dem von Witt durch Nitriren von Dichloracetanilid ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4$) erhaltenen identisch zu sein. Er giebt den Schmelzpunkt 100° an.

Wie nach der Regel zu erwarten, nimmt also das Metanitranilin 3, das Orthonitranilin nur 2 Atome Chlor auf.

3. Einwirkung von Chlor auf Parachloranilin.

Parachlornitrobenzol vom Schmelzpunkt 83° wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und das Zinndoppelsalz mit Natronlauge gespalten. Das in Freiheit gesetzte Parachloranilin wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Zur Chlorirung des Parachloranilins versuchte ich erst dessen salzsaure Lösung anzuwenden, dieselbe verharzte jedoch in concentrirtem wie auch in verdünntem Zustande leicht. Sehr leicht gelingt die Chlorirung hingegen, wenn man das Chloranilin in Eisessig löst und unter schwacher Abkühlung einen raschen Chlorstrom einleitet. Die Lösung erwärmt sich dabei beträchtlich und scheidet feine Nädelchen ab. Beim Filtriren der erkalteten Lösung bleibt das gebildete Trichloranilin auf dem Filter zurück und braucht nur noch einmal aus Alkohol und aus Petroleumäther umkrystallisirt zu werden, um rein zu sein. Das so erhaltene Trichloranilin ist mit dem gewöhnlichen identisch; es bildete 5—6 cm lange, farblose Nadeln, welche den Schmelzpunkt 77° zeigen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_2NH_2Cl_3$
Cl	53.89	54.18 pCt.

4. Einwirkung von Brom auf Orthochloranilin.

Die alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des zu dem vorigen Versuche gebrauchten Parachlornitrobenzols wurden eingedampft, mit Zinn und Salzsäure reducirt, und das gebildete Amin mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das so erhaltene rohe Orthochloranilin wurde getrocknet und fraktionirt. Zum Bromiren wurde nur das zwischen 207 und 210° übergehende verwendet. Es wurde durch Eingiessen in concentrirte Salzsäure in das salzsaure Salz verwandelt, dieses in Wasser gelöst und mit Bromwasser bis zur dauernden Gelb-

färbung der Flüssigkeit versetzt. Schon die ersten Tropfen des zugefügten Bromwassers fällen einen aus sehr feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der filtrirt und einmal aus Alkohol, dann noch dreimal aus Petroleumäther umkrystallisirt wurde. So erhält man lange, weisse Nadeln, welche den Schmelzpunkt 95° zeigen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_2NH_2ClBr_2$
Br	56.60	56.04 pCt.
Cl	12.04	12.43 »

Somit nimmt auch das Orthochloranilin die von der Regel geforderte Zahl, nämlich 2 Atome Brom auf.

5. Einwirkung von Brom auf Metachloranilin.

Reines Metachlornitrobenzol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das gebildete *m*-Chloranilin ward mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Wasserdämpfen übergetrieben. Durch Entwässern und Fraktioniren wurde es rein und vom Siedepunkt 230° erhalten. Zum Bromiren wurde das *m*-Chloranilin in verdünnter Salzsäure gelöst und mit überschüssigem Bromwasser versetzt. Die ausgeschiedenen weissen Flocken wurden abgesogen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Ligroïn gereinigt. Man erhält dünne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 123.5°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_6HNH_2ClBr_3$
Br	65.79	65.84 pCt.
Cl	9.04	9.73 »

Es bestätigt sich also auch hier, dass das in der Metastellung befindliche Chloratom die weitere Substitution nicht beeinflusst. Das Metachloranilin nimmt, wie Anilin, noch 3 Atome Brom auf.

Tribromchlorbenzol.

Aus dem erhaltenen Tribrommetachloranilin wurde durch Behandeln mit Amylnitrit auch das entsprechende Tribromchlorbenzol erhalten. Es bildet feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 82°, und lässt sich durch Krystallisation aus Alkohol leicht rein erhalten.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_2ClBr_3$
Br	68.45	68.66 pCt.
Cl	10.09	10.15 »

Versuche zur weiteren Prüfung der behandelten Frage sind bereits im Gange.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

209. Heinrich Goldschmidt: Synthese von Kohlenwasserstoffen.

(Eingegangen am 26. April.)

In der letzten Zeit wurde mehrfach beobachtet, dass Alkohole bei Gegenwart von Chlorzink auf Benzolabkömmlinge in der Weise einwirken, dass unter Wasserabspaltung der Alkylrest ein Wasserstoffatom des Benzolkerns selbst substituirt. So haben Merz und Weith[1]) durch Erhitzen von Chlorzinkanilin mit Amylalkohol ein primäres Amylanilin erhalten, Liebmann[2]) hat mittelst Chlorzink homologe Phenole dargestellt. Ich habe nun die Einwirkung von Alkoholen und Chlorzink auf Benzol und seine Homologen untersucht, was mir darum von Interesse schien, weil im Falle eines gleichen Verlaufs der Reaktion nachgewiesen wäre, dass bei der Bildung der homologen Aniline und Phenole die Anwesenheit der Amid- resp. Hydroxylgruppe nicht unerlässlich ist, vielmehr die Substitution am Benzolkern direkt, ohne intermediäre Bildung eines Aethers oder secundären Amins vor sich gehe.

Benzol und Butylalkohol.

Je 5 g Benzol und 5 g Isobutylalkohol wurden mit 20 g Chlorzink in Röhren eingeschmolzen und mehrere Tage lang auf 260—270° C. erhitzt. Nach dieser Zeit hatte sich das Chlorzink in eine dickliche, durchscheinende Masse verwandelt. Die Röhren zeigten beim Oeffnen keinen Druck. Die Flüssigkeit wurde vom Chlorzink abgegossen, zuerst, um darin suspendirte Flocken von basischem Zinkchlorid zu entfernen, mit stark verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser geschüttelt, bis kein unangegriffen gebliebener Butylalkohol mehr gelöst wurde. Dann wurde sie mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die Destillation verlief in einem Temperaturintervall von 80—270° C. Die niedrigsten Fraktionen bestanden grösstentheils aus Benzol. Ferner wurde nach mehrmaligem Fraktioniren eine bei 166—168° C. siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch erhalten. Isobutylbenzol zeigt bekanntlich den Siedepunkt 167° C. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung gab der Körper Benzoësäure, die an ihrem Schmelzpunkt 120° C. und den sonstigen Eigenschaften erkannt wurde. 2 Dampfdichtenbestimmungen sprachen ebenfalls dafür, dass Butylbenzol vorlag.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}$	Gefunden	
Dampfdichte	4.63	4.58	4.65

[1]) Diese Berichte XIV, 2343.
[2]) Diese Berichte XIV, 1842; XV, 150.

Die höher siedenden Partien enthielten Dibutylbenzol oder richtiger wohl ein Gemenge verschiedener Dibutylbenzole, sowie noch höher substituirte Benzole. Der Dampfdichtebestimmung nach bestand die Fraktion von 230—240° C. zum grössten Theil aus Dibutylbenzol.

	Berechnet für $C_{14}H_{22}$	Gefunden
Dampfdichte	6.58	6.75

Die Fraktion 240—250° hatte die Dampfdichte 6.98, welche Zahl auf eine Beimengung eines Körpers von grösserem Molekulargewicht deutet.

Butylalkohol wirkt auch auf Benzol ein, wenn man ein Gemenge beider Verbindungen längere Zeit mit Chlorzink unter Rückfluss kocht.

Toluol und Butylalkohol.

Je 5 g Toluol wurden mit 4 g Butylalkohol und 20 g Chlorzink einige Tage lang auf 300° erhitzt. Mit dem Röhreninhalt wurde ebenso verfahren, wie beim Benzol. Beim Fraktioniren schied sich die Flüssigkeit in zwei Partien, eine, welche zwischen 110 und 120° C. überging, unverändertes Toluol, und eine von 180—205° C. siedende. Letztere wurde in Intervallen von 5 zu 5° fraktionirt. Die Fraktion 190—195 welche die stärkste war, wurde einer Dampfdichtebestimmung unterworfen, welche auf ein Methylbutylbenzol $C_6H_4 <^{CH_3}_{C_4H_9}$ stimmte.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}$	Gefunden
Dampfdichte	5.12	5.11 pCt.

Eine Verbrennung bestätigte, dass die Verbindung $C_{11}H_{16}$ vorlag.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}$	Gefunden
C	89.19	88.87 pCt.
H	10.81	11.17 »

Bemerkenswerth scheint mir, dass sich bei diesem Versuch nur sehr geringe Mengen höher butylirter Verbindungen gebildet hatten.

Benzol und Aethylalkohol.

Aethylalkohol wirkt bei weitem schwieriger und weniger glatt auf Benzol, als Isobutylalkohol. 8 g Benzol wurden mit 5 g Aethylalkohol und 20 g Chlorzink anhaltend auf 300° C. erhitzt. In den Röhren war sehr starker Druck. Da die meisten von ihnen explodirten, konnte ich nur eine geringe Menge des Reaktionsproduktes isoliren. Dasselbe destillirte von 80—220° über. Die Fraktion 130—140° zeigte die Dampfdichte 3.89, während sich für C_8H_{10} die Zahl 3.67 berechnet. Eine weitere Untersuchung wurde mit der kleinen Substanzmenge nicht vorgenommen. Vermuthlich lag Aethylbenzol vor, dessen Siedepunkt 134° ist. Auch durch Kochen unter Rück-

fluss eines Gemenges von Benzol, Alkohol und Chlorzink bildeten sich, wenn auch nur in geringen Mengen, höher siedende Kohlenwasserstoffe.

Ich habe weiter auch untersucht, ob Methylalkohol und Amylalkohol auf Benzol einwirken. Ersterer reagirt selbst bei langem Erhitzen nur sehr wenig, Amylalkohol hingegen mit grosser Leichtigkeit.

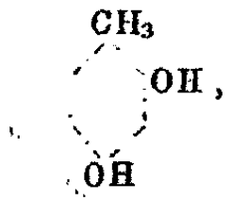
Die beschriebenen Versuche zeigen, dass der Wasserstoff des Benzols direkt durch die Radikale darauf einwirkender Alkohole ersetzbar ist, und dass also zur Erklärung der Alkylirung von Phenolen etc. die Annahme der Bildung intermediärer Produkte nicht erforderlich ist.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

210. Edmund Knecht: Zur Kenntniss der Fluoresceïnreaktion.

(Eingegangen am 26. April.)

In Folge meiner neulich publicirten Mittheilung über das Cresorcin[1]), ein Isomeres des Orcins von der Formel

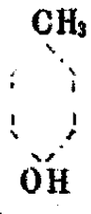


welches dem Resorcin in Eigenschaften und Reaktionen äusserst ähnlich ist, liessen die HHrn. Henninger und Vogt[2]) vor der Pariser Akademie ein pli cacheté eröffnen, aus welchem hervorgeht, dass dieselben im Jahre 1875 auf ganz anderem Wege eine Substanz erhalten haben, welche sie Lutorcin nannten, und welche mit dem Cresorcin die grösste Aehnlichkeit hat. In ihrer interessanten Mittheilung sprechen die HHrn. Henninger und Vogt die Vermuthung aus, dass das Lutorcin mit dem Cresorcin identisch sei. Auch ich halte dies für höchst wahrscheinlich, und zwar, ganz abgesehen von der Aehn-

[1]) Diese Berichte XV, 298.

[2]) Comptes rendus 94, 650, vom 6. März dieses Jahres; Hr. Henninger hatte die Güte, mich wissen zu lassen, dass er diese Beobachtung im Jahre 1877 der französischen Naturforscherversammlung zu Havre mitgetheilt habe, und dass diese Mittheilung in das Protokoll der betreffenden Sitzung aufgenommen sei. Da mir dies Protokoll nicht zugänglich ist, waren mir die Versuche der HHrn. Henninger und Vogt unbekannt. V. Meyer.

lichkeit der beiden Stoffe, aus folgendem Grunde: Das Lutorcin entsteht aus Paracressol und enthält daher jedenfalls die Gruppirung



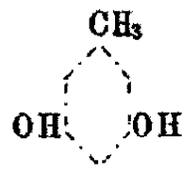
Die Stellung der zweiten Hygroxylgruppe (welche durch Bromiren und Erhitzen mit Kali eingeführt wird) ist, zwar a priori nicht gegeben, aber da der Körper beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäure ein dem gewöhnlichem Fluoresceïn vollkommen gleichendes Phtaleïn giebt, so kann wohl nicht bezweifelt werden, dass er ein Homologes des Resorcins ist und also die beiden Hydroxylgruppen in der Metastellung enthält. Dies führt aber zu der gleichen Formel, welche dem von mir erhaltenen Cresorcin zukommt.

In meiner ersten Abhandlung beschrieb ich die Fluoresceïnreaktion des Cresorcins und deren völlige Uebereinstimmung mit der des Resorcins. Ich habe seither das homologe Fluoresceïn in etwas grösserer Menge dargestellt und kann nur anführen, dass es von gewöhnlichem Fluoresceïn in seinen Eigenschaften und in der Farbe und Fluorescenz seiner alkalischen Lösung nicht zu unterscheiden ist; nur die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid daraus entstehende Verbindung ist vom Diacetylfluoresceïn Baeyer's, das ich zum Vergleiche darstellte, wesentlich verschieden. Während letzteres bei 200° schmilzt, bleibt die aus dem homologen Farbstoff erhaltene Verbindung (welche lebhaft glasglänzende, farblose Kryställchen bildet) bei dieser Temperatur noch unverändert und schmilzt erst gegen 260° unter Zersetzung, indem sie sich in eine schwarze, schellackähnliche Masse verwandelt. Das aus dem Cresorcin erhaltene und bei 150° getrocknete Fluoresceïn ergab bei der Analyse:

	Berechn. f. $C_{22}H_{16}O_5$	Gefunden
C	73.33	72.62 pCt.
H	4.44	4.48 »

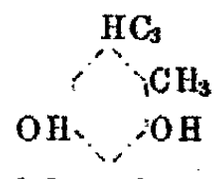
Eine daraus erhaltene Bromverbindung zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Eosin, und färbt Seide rosa mit gelblicher Fluorescenz.

Aus der Thatsache, dass das Orcin

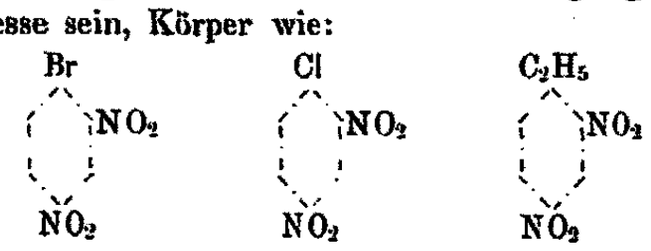


der Fluoresceïnbildung unfähig ist, das Cresorcin aber dieselbe mit derselben Leichtigkeit zeigt, wie das Resorcin, folgt, dass in den

Phtaleïnen der Metadioxyverbindungen der Phtalsäurerest eine ganz bestimmte Stellung einnehmen muss, wenn dieselben die Eigenschaften der Fluoresceïne zeigen sollen, und ich habe (l. c.) die Ansicht ausgesprochen, dass dies der zu den beiden Hydroxylgruppen in der Metastellung befindliche Platz sei. Ist dies richtig, so werden offenbar nicht nur das Orcin, sondern alle substituirten Resorcine, bei welchen sich ein Substituent in der Metastellung zu den beiden Hydroxylgruppen befindet, unfähig sein, Fluoresceïne zu bilden. Ob dies allgemein der Fall ist, gedenke ich durch Untersuchung weiterer substituirter Resorcine von bekannter Constitution zu prüfen. Vorläufig kann ich eine Beobachtung mittheilen, welche für die Frage vielleicht einiges Interesse hat. Ich verdanke der Güte des Hrn. Groves eine kleine Probe des von Stenhouse und Ihm untersuchten Betorcinols (β-Orcins, Methylorcins) eines Körpers, dem mit grosser Wahrscheinlichkeit die Constitution



zukommt [1]). Ich erwartete daher, dass das Betorcinol kein Fluoresceïn zu bilden im Stande sei. Dies ist in der That der Fall. Beim Zusammenschmelzen mit Phtalsäure giebt es keinen dem Fluoresceïn ähnlichen Körper. Wird es mit Phtalsäure und Schwefelsäure einige Zeit auf 135° erhalten, so liefert es ein vom Fluoresceïn verschiedenes Phtaleïn, welches dem von E. Fischer beschriebenen Orcin-Phtaleïn entspricht und zumal in Farbe und Eigenschaften seiner alkalischen Lösung demselben ganz ähnlich ist. Für die angeregte Frage wird es von Interesse sein, Körper wie:



und namentlich Dinitromesitylen in die Dioxyverbindungen zu verwandeln und auf ihr Verhalten gegen Phtalsäure zu prüfen. Ich bin mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt.

Es lage nahe zu versuchen, ob nicht in ähnlicher Weise die speciellen Bedingungen geprüft werden können, welche zur Bildung der stickstoffhaltigen, fluorescirenden Farbabkömmlinge des Resorcins nöthig sind. Solche Farbstoffe wurden bekanntlich von Weselsky,

---

[1]) Vgl. Stenhouse und Groves. Ann. Chem. Pharm. 203, p. 301.

Liebermann, Bindschedler und Busch, Heinr. Brunner u. A. untersucht. Bei hierauf abzielenden Versuchen habe ich eine Beobachtung gemacht, die als ein sehr charakteristisches Unterscheidungsmittel für Resorcin und Cresorcin (die sonst von einander kaum zu unterscheiden sind), Erwähnung verdient. Erhitzt man in der von Brunner angegebenen Weise ein Körnchen Resorcin mit ein Paar Tropfen Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure, giesst die dicklich gewordene blaue Schmelze in Wasser und macht alkalisch, so erhält man, wie es Brunner beschrieben hat, eine prachtvoll zinnoberroth fluorescirende Lösung. Wird der gleiche Versuch mit Cresorcin ausgeführt, so tritt keine Farbstoffbildung oder Fluorescenz ein.

Bei diesem Anlasse sei mir noch ein Nachtrag zu meiner ersten Abhandlung gestattet. Ich habe, wie damals angegeben, das Cresorcin aus Dinitrotoluol dargestellt, indem ich dessen Nitrogruppen nach einander durch OH ersetzte. Dieser Weg führte zu den folgenden Substanzen:

$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\OH\end{cases}$ $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH_2\\OH\end{cases}$ $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases}$.

Nebenbei wurden erhalten und untersucht:

$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\NO_2\\NO_2\\OH\end{cases}$ und $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\OCH_3\end{cases}$.

Ich habe beim weiteren Arbeiten mit einigen dieser Körper gelegentlich noch die folgenden Beobachtungen gemacht:

Wird das von mir erhaltene Nitrocressol $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\OH\end{cases}$ in wässeriger Lösung mit Bromwasser versetzt, so entsteht ein Niederschlag, der gesammelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Bei der Analyse erwies er sich als Bibromnitrocressol.

Berechnet für $C_6H\begin{cases}Br_2\\CH_3\\NO_2\\OH\end{cases}$		Gefunden
Br	51.45	51.54 pCt.

Der Körper bildet gelbe Nadeln, die bei 83° schmelzen. In kaltem Wasser ist er fast unlöslich, in heissem sehr schwer, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Im Ferneren habe ich den von mir erhaltenen Aether $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NO_2\\OCH_3\end{cases}$

in etwas grösserer Menge dargestellt und der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Das so erhaltene Homologe des Meta-Anisidins $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ NH_2 & (2)\\ OCH_3 & (4)\end{cases}$ ist eine schön krystallisirende Base. Es bildet, aus Wasser umkrystallisirt, seidenglänzende Nadeln von eigenthümlichem honigartigem Geruch, die bei 47° schmelzen. Der Körper ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, in heissem Wasser ziemlich-, in Aether leicht löslich. Eine Stickstoffbestimmung desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	10.21	10.10 pCt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

211. W. H. Perkin: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Im vorigen Herbste veröffentlichte ich die Resultate einiger Versuche in dieser Richtung[1]) und erklärte, dass bei einer Temperatur von 100° C. reines Acetylchlorid ohne Einwirkung auf Fumarsäure ist; dass jedoch beim Hinzusetzen von Eisessig zu dem Gemisch die Fumarsäure langsam gelöst wird unter Bildung von Maleïnsäureanhydrid. In derselben Mittheilung zeigte ich, dass bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Aepfelsäure Acetyläpfelsäureanhydrid entsteht und dass dieser Körper bei der Destillation sich unter Bildung von Maleïnsäureanhydrid und Essigsäure zersetzt.

Anschütz[2]), der gleiche Resultate erhielt, suchte den angeführten Einfluss der Essigsäure in der Weise zu erklären, dass die Essigsäure sich zunächst der Fumarsäure addire und dass die dadurch entstehende Acetyläpfelsäure unter der Einwirkung des Acetylchlorides sich in Acetyläpfelsäureanhydrid umwandle, welches sich dann bei der Destillation in Maleïnsäureanhydrid und Essigsäure spalte.

In meiner Abhandlung aber habe ich nicht gesagt, dass die Bildung des Maleïnsäureanhydrides allein durch sein Vorkommen im Destillat des Einwirkungsproduktes nachgewiesen wurde, und gewiss wäre ich durch einen solchen Beweis nicht befriedigt gewesen. Das Verfahren, welches ich anwandte, war folgendes: Der Inhalt des Rohres wurde mit Wasser verdünnt — um entstandenes Maleïnsäureanhydrid in Maleïn-

[1]) Diese Berichte XIV, 2546; Journ. Chem. Soc. 1881, 560.
[2]) Diese Berichte XIV, 2792.

säure überzuführen — und die Lösung mit Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Hierdurch wird Maleïnsäure sehr rasch in Fumarsäure umgewandelt, die dann als schwerlösliche Verbindung leicht nachzuweisen ist. Bei Anwendung dieser Methode wurde Fumarsäure in grosser Menge erhalten. Der Destillationsprocess ergab dagegen Maleïnsäureanhydrid.

Da die Bemerkungen von Anschütz über die obige Reaktion darauf abzielen, einige meiner Schlüsse in Zweifel zu ziehen, fühlte mich veranlasst, weitere Versuche über die Sache anzustellen. In erster Linie wurde, um die Unrichtigkeit der citirten Theorie darzulegen, eine Lösung von Acetyläpfelsäure mit Salzsäure eingedampft; wie erwartet, wurde keine Fumarsäure gebildet.

Anschütz[1]) und Bennert haben kürzlich einige neue Bemerkungen über die Einwirkung von Acetylchlorid und Eisessig auf Fumarsäure veröffentlicht und eine neue Erklärung der Reaktion vorgeschlagen. Die Resultate, welche sie beschreiben, stimmen im Allgemeinen mit den meinigen überein. Sie zeigen, dass bei der fraglichen Reaktion ausser Maleïnsäureanhydrid auch Chlorbernsteinsäure gebildet wird. Dies erklären sie durch die Annahme, dass Acetylchlorid, auf Eisessig einwirkend, Salzsäure und Essigsäureanhydrid gebe und dass die so entstehende Salzsäure sich mit Fumarsäure zu Chlorbernsteinsäure verbinde, welche dann durch Acetylchlorid in Chlorbernsteinsäureanhydrid übergeführt werde. Diese Theorie giebt jedoch, wie sie selbst zugeben, keinen Aufschluss über die Entstehung des Maleïnsäureanhydrides und verlangt ausserdem, dass Chlorbernsteinsäureanhydrid das Hauptprodukt der Reaktion sei.

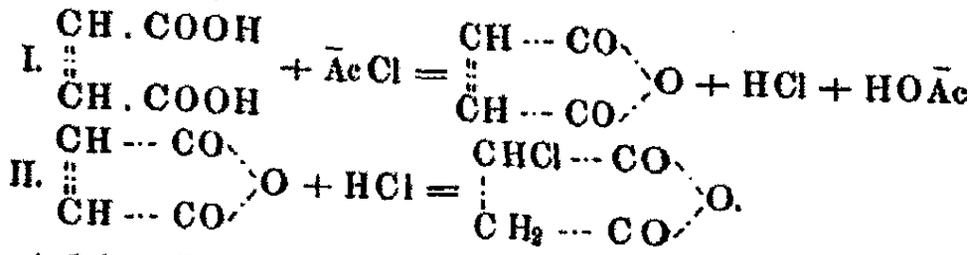
Bei den Versuchen, welche ich angestellt und mehrfach wiederholt habe, habe ich sowohl bei Anwendung meiner ursprünglichen Methode wie auch bei der Destillation unter vermindertem Drucke (10 mm Quecksilber) gefunden, dass Maleïnsäure immer das Hauptprodukt der Reaktion ist, während Chlorbernsteinsäure in viel geringerer Menge auftritt.

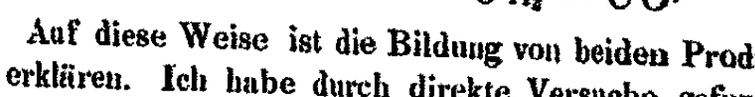
Abweichend von den Beobachtungen Anschütz's[2]) finde ich, dass Acetylchlorid (Siedepunkt 55—56°), mit Fumarsäure allein 7—8 Stunden auf 140° C. in zugeschmolzenem Rohre erhitzt, darauf einwirkt. Das Einwirkungsprodukt ist eine klare, kaum gefärbte Flüssigkeit, während nur geringe Spuren einer braunen Substanz an den Seiten der Röhre zu bemerken sind. Beim Destilliren der Flüssigkeit unter vermindertem Drucke wurde Maleïnsäureanhydrid als Hauptprodukt und daneben Chlorbernsteinsäureanhydrid erhalten.

---

[1]) Diese Berichte XV, 640.
[2]) Diese Berichte XIV, 2792.

Aus diesen Gründen scheint es mir, dass Acetylchlorid ebenso auf Fumarsäure einwirkt wie auf andere zweibasische Säuren, indem es Wasser abspaltet und Anhydrid, in diesem Falle Maleïnsäureanhydrid, bildet, während in secundärer Reaktion die aus dem Acetylchlorid abstammende Salzsäure sich dem Anhydrid addirt und dadurch Chlorbernsteinsäureanhydrid entsteht.





Auf diese Weise ist die Bildung von beiden Produkten sehr einfach zu erklären. Ich habe durch direkte Versuche gefunden, dass Maleïnsäureanhydrid, mit einer gesättigten Lösung von Salzsäure in Eisessig in zugeschmolzenem Rohre auf 100° C. erhitzt, Chlorbernsteinsäure giebt.

Die Thatsache, dass Fumarsäure (wie Anschütz und Bennert gezeigt haben), mit Salzsäure erhitzt, Chlorbernsteinsäure bildet und dass diese Säure, mit Acetylchlorid behandelt, in Chlorbernsteinsäureanhydrid übergeführt werden kann, trägt nur wenig, wenn irgend etwas, zu der Erklärung der fraglichen Reaktion bei und erklärt, wie schon gesagt, gar nicht die Entstehung des Maleïnsäureanhydrides.

Ich glaube, dass der Grund, weshalb die Einwirkung von Acetylchlorid auf Fumarsäure in Gegenwart von Essigsäure bei niedriger Temperatur bereits stattfindet, einfach in der auflösenden Wirkung der letzteren auf Fumarsäure zu suchen ist.

Referate.

Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

Doppelte Zersetzungen der Halogenverbindungen des Silbers von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 817). Die Reaktionen der Silberhalogenverbindungen werden nach dem Verfasser von denselben Principien beherrscht, wie die der analogen Verbindungen des Quecksilbers, welche in vorangehenden Mittheilungen behandelt sind. (Vergl. *das vorige Heft dieser Berichte*). Horstmann.

Halogenverbindungen des Silbers und Kaliums von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 912). Verfasser bedarf für die Schlussfolgerungen zu der vorstehend erwähnten Mittheilung einiger Silberdoppelverbindungen, deren Bildungswärme er jetzt zu bestimmen versucht. Horstmann.

Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionserscheinungen in Gasen von Berthelot und Vieille (*Compt. rend.* 94, 822; vergl. *diese Berichte* XV, 719, 720). Ergänzungen der früheren Mittheilungen, die Zweifel über die Zuverlässigkeit der Untersuchungsmethode beseitigen sollen. — Die Weite der Röhren scheint ohne Einfluss, wenn dieselbe mehr als 5 mm beträgt. — In einem Gemisch von Cyangas und Sauerstoff wurde die Geschwindigkeit der Explosionswelle gleich 2195 m gefunden. Horstmann.

Ueber die specifische Wärme der gasförmigen Untersalpetersäure von Berthelot und Ogier (*Compt. rend.* 94, 916). Die Wärmecapacität des Dampfes der Untersalpetersäure (NO_2) ist nach dem Verfasser zwischen 200 und 100° grösser als diejenige anderer Gase von gleicher Condensation (CO_2, N_2O) und grösser als die Summe der Wärmecapacitäten der Bestandtheile. Was die Untersalpetersäure aber von allen anderen bisher untersuchten Dämpfen unterscheidet, ist, dass ihre Wärmecapacität bei niedrigeren Temperaturen (von 100—26° oder von 51—26°) beträchtlich grösser ist als bei höheren. Sie enthält, wie daraus ersichtlich ist, die Wärmemenge, welche bei der zunehmenden Zersetzung von N_2O_4 in NO_2 verbraucht wird. Weitere Details sollen folgen. Horstmann.

Ueber den Normalkohlensäuregehalt der Atmosphäre von Dumas (*Compt. rend.* 94, 589). In der im Auszug schwer wiederzugebenden Abhandlung hebt Hr. Dumas zunächst hervor, dass die Atmosphäre hinsichtlich ihres Kohlensäuregehaltes hauptsächlich durch geologische Erscheinungen beeinflusst wird, indem sie durch die Kohlensäureexhalationen in vulkanischen Gegenden sich anreichert an diesem Gas, dasselbe aber wieder durch die fortdauernden Ablagerungen von kohlensaurem Kalk in den Weltmeeren verliert, dass dagegen die Menge der durch physiologische Processe entstehenden und verschwindenden Kohlensäure kaum einen merklichen Einfluss auf die Zu- oder Abnahme dieses Gases in der Atmosphäre auszuüben im Stande ist. Hr. Dumas schlägt daher bei der wichtigen Rolle, welche die Kohlensäure in geologischer Beziehung spielt, vor, an möglichst verschiedenen Orten der Erde behufs gleichzeitiger Bestimmung der Kohlensäure in der Luft Stationen zu errichten, um die localen Einflüsse, wie Nähe von Städten, Regenwetter u. s. w., auszuschliessen und die Zu- oder Abnahme der Kohlensäure mit der Zeit erkennen zu können.

Einwirkung des Ozons auf Manganoxydulsalze von Maquenne (*Compt. rend.* 94, 795). Bekanntlich bringt Ozon in Manganoxydulsalzen einen braunen Niederschlag von Superoxydhydrat hervor. Dieser Niederschlag hat die Zusammensetzung $H_2Mn_2O_5$. Aber nur in völlig neutralen Flüssigkeiten bildet sich lediglich Superoxyd, in sauren Flüssigkeiten entsteht je nach der Menge der Säure entweder zugleich oder ausschliesslich Uebermangansäure oder endlich Manganoxydsalz. So bildet sich in Mangansulfatlösung, die 1.3 g $MnSO_4$ (= 1 g $MnCO_3$) auf 1 L und mehr als 10 pCt. H_2SO_4 enthält, nur Uebermangansäure; enthält die Lösung mehr als 30 pCt. H_2SO_4, so entsteht lediglich Manganoxydsulfat. In concentrirter Salzlösung (10 g $MnCO_3$ auf 1 L) entsteht der Superoxydniederschlag, wenn die Flüssigkeit weniger als 50 pCt. freie Schwefelsäure enthält; bei grösserem Säuregehalt entsteht jedoch nur Manganoxydsalz. In Manganoxydulnitratlösungen, die 1 g $MnCO_3$ im Liter enthalten, bringt Ozon keinen braunen Niederschlag mehr hervor, wenn die Flüssigkeit 5—48 pCt. HNO_3 enthält; concentrirtere und ebenso säurereichere Flüssigkeiten geben einen Niederschlag. Manganchlorür giebt in neutraler Lösung die braune Fällung, in saurer Lösung (1 g $MnCO_3$ und 35 g HCl im Liter) Rothfärbung von Uebermangansäure, in säurereicherer Lösung Braunfärbung und Entwickelung von Chlor. Manganacetat giebt in neutraler Lösung den Niederschlag, in saurer Lösung stets nur Braunfärbung von Oxydsalz.

Pinner.

Ueber den durch den elektrischen Strom bewirkten Rückgang in der Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Compt. rend.* 94, 646). Verfasser haben die Beobachtung gemacht, dass bei der Ozonisirung des Sauerstoffs

unter stark vermindertem Druck zunächst Ozon bis zu einer bestimmten Quantität entsteht, dass bei fortdauernder Wirkung des Stromes die Menge des Ozons wieder abnimmt bis zum völligen Verschwinden, um nun von Neuem zu entstehen bis zu dem zuerst beobachteten Maximum u. s. w. Man erkennt die ununterbrochene Zunahme und Abnahme des Ozons an den Oscillationen, welche die zur Messung des Gasdruckes benutzte Säule von concentrirter Schwefelsäure zeigt. Das Verschwinden des Ozons hört auf, wenn der Strom unterbrochen wird. Als Ursache dieser Erscheinung glauben die Verfasser auf Grund einer Anzahl von Experimenten die Erwärmung ansehen zu müssen, welche durch die vereinigte Wirkung des Stromes und der Zersetzung des Ozons hervorgebracht wird. Pinner.

Diffusion von Kohle von Pernolet (*Compt. rend.* **94**, 99). Verfasser erwähnt mehrere neue Beispiele von Diffusion von Kohle, ähnlich denen, über die mehrfach in den Berichten referirt worden ist. Pinner.

Einwirkung saurer Lösungen auf Zinnoxydul von A. Ditte (*Compt. rend.* **94**, 792). Kocht man weisses Zinnoxydulhydrat mit Wasser, so beobachtet man auch nach längerer Zeit keinerlei Veränderung, lässt man aber einen kleinen Krystall von Zinnchlorür in die kochende Mischung hineinfallen, so färbt sich dieselbe fast augenblicklich rosa, dann roth, und nach einigen Minuten ist alles Hydrat in bald grüne, bald tief violette Krystalle des Oxyduls umgewandelt. Fügt man in kleinen Antheilen mehr Zinnchlorür zu der fortdauernd im Kochen erhaltenen Mischung, so wird das Oxydul wieder allmählich weiss und geht in ein dichtes Krystallpulver über, um schliesslich, wenn das Chlorür im Ueberschuss zugesetzt worden ist, eine weisse, gelatinöse Masse zu geben. Es entsteht nämlich beim Zusatz von Zinnchlorür zunächst eine entsprechende Menge Zinnoxychlorür $2SnCl_2 . 3SnO . 6H_2O$, welches sich jedoch durch das kochende Wasser sofort zersetzt in Zinnoxydul und Zinnchlorür. Da sich letzteres mit dem Zinnoxydulhydrat wieder zum sich zersetzenden Oxychlorür vereinigt, so muss natürlich in kurzer Zeit sämmtliches Oxydulhydrat in Oxydul durch selbst sehr kleine Mengen Zinnchlorür übergeführt werden können. Wenn dagegen genügend Zinnchlorür vorhanden ist, so dass eine Dissociation des entstehenden Oxychlorürs nicht mehr eintreten kann, so vereinigt sich das schon gebildete Oxydul mit dem Zinnchlorür zum Oxychlorür, wobei schliesslich das nichtkrystallisirende Oxychlorür $SnCl_2 . SnO . 4H_2O$ entsteht. Dieselbe Erscheinung wie Zinnchlorür bringt der Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure hervor: alles Zinnoxydulhydrat geht in Oxydul über. Auch durch Zusatz von Salmiak wird dieser Uebergang bewirkt, weil bekanntlich der Salmiak beim Kochen mit Wasser in weggehendes Ammoniak und in Salzsäure sich zerlegt. Auch die Essigsäure verhält sich wie das Zinnchlorür.

Dagegen wird durch Schwefelsäure die Umwandlung des Oxydulhydrats in Oxydul nicht bewirkt, weil nämlich das zunächst sich bildende basische Sulfat durch kochendes Wasser nicht zersetzt wird. Nur durch solche Säuren wird Zinnoxydulhydrat in Oxydul verwandelt, deren basische Salze durch Kochen mit Wasser in neutrales Salz und in Oxydul zerlegt werden.

Pinner.

Ueber einige gegen Lakmus neutrale Phosphate von E. Filhol und Senderens (*Compt. rend.* 94, 649). Wie bereits früher mitgetheilt (*diese Berichte* XIV, 2236) ist es den Verfassern gelungen, durch sehr vorsichtiges Neutralisiren von Phosphorsäure mit Natronlauge und Verdunstenlassen der Lösung im Vacuum ein Sesquinatriumphosphat, welches 3 Aequivalente Wasser enthält, in krystallisirtem Zustande darzustellen. Wird die Verdunstung durch einen Luftstrom bewirkt, so entsteht ein Salz mit 15 Aequivalenten Wasser, welches bei 55° schmilzt, sonst aber wie das erstere Salz, nachdem es wieder erstarrt ist, bei 200° die letzten Reste seines Constitutionswassers verliert, wiederum schmilzt und dann beim Abkühlen zu einem durchsichtigen Glase erstarrt. Der geringste Ueberschuss sowohl an Säure wie an Base verhindert das Entstehen dieser Salze. Mit Kaliumhydrat und Ammoniak konnten entsprechende Phosphate nicht gewonnen werden. Dagegen werden in gut krystallisirtem Zustande Kalium-, Natrium- und Ammoniumnatriumsalze erhalten von der Zusammensetzung $K_3Na_3H_6(PO_4)_4 + 22H_2O$ und $(NH_4)_3Na_3H_6(PO_4)_4 + 3H_2O$.

Pinner.

Ueber neue Verbindungen der Salpetersäure und der Essigsäure mit Ammoniak von L. Troost (*Compt. rend.* 94, 789). Nach seiner früher besprochenen Methode (*diese Berichte* XIV, 992) hat Verfasser durch Einleiten von Ammoniak in Ammoniumnitrat die Verbindung $2HNO_3 . 5NH_3$ gewonnen. Dieselbe ist unterhalb -22^0 fest, schmilzt langsam bei dieser Temperatur, zeigt alsdann die Erscheinung der Ueberschmelzung und wird bei raschem Abkühlen dickflüssig, bei -30^0 eine durchsichtige, blätterige Masse. Die Dissociationsspannung der Verbindung ist bei $-30^0 = 90$ mm, bei $-26^0 = 115$ mm, bei $-18^0 = 170$ mm, bei $-10^0 = 250$ mm, bei $0^0 = 365$ mm, bei $+10.1 = 525$ mm, bei $14^0 = 600$ mm, bei $20.8 = 765$ mm, bei $25^0 = 930$ mm. Neben dieser Verbindung scheint eine zweite, bei -55^0 noch nicht fest werdende Verbindung $HNO_3 . 4NH_3$ zu existiren. — Mit Essigsäure bildet das Ammoniak ausser den bekannten Verbindungen noch die beiden folgenden: 1) $C_2H_4O_2 . 4NH_3$, Schmelzpunkt bei ca. 18^0; 2) $C_2H_4O_2 . 7NH_3$, Schmelzpunkt bei -32^0. Beide zeigen die Erscheinung der Ueberschmelzung.

Pinner.

Ueber den Siedepunkt des Zinks von J. Violle (*Compt. rend.* 94, 720). Der Siedepunkt des Zinks ist von Sainte-Claire Deville

und Troost bei 1040°, von Becquerel bei 932° liegend gefunden worden. Wegen der grossen Differenz dieser Beobachtungen hat Verfasser die Kochtemperatur des Zinks noch einmal in einem Apparate bestimmt, bei welchem das Gefäss des Luftthermometers in dreifacher Umhüllung sich befand, so dass schliesslich beim vollen Kochen des Zinks die Temperatur sehr lange constant blieb. Verfasser fand nun in Uebereinstimmung mit Becquerel diese Temperatur gleich 930°. Pinner.

Krystallisirtes Galliumoxychlorid von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 94, 695). Wasserhaltiges, gelatinöses Galliumchlorid verwandelt sich im Laufe mehrerer Jahre in eine von stark saurer Flüssigkeit durchtränkte Krystallmasse. Die Krystalle erweisen sich unter dem Mikroskop als reguläre Octaëder, sind ohne Einwirkung auf polarisirtes Licht und lösen sich kaum in Wasser und in kalter Salpetersäure, ziemlich langsam in Salzsäure, aber sofort in Kalilauge. Sie haben die Zusammensetzung $Ga_6O_6Cl_6 + 14H_2O$ und sind nach Verfasser vielleicht $Ga_2Cl_6 . 12H_2O + 2Ga_2O_3 . H_2O$. Pinner.

Magnesia alba von K. Kraut (*Arch. Pharm.* 20, 180—187). Im Gegensatze zu Beckurts (*diese Berichte* XIV, 1708, 2062) hält der Verfasser auf Grund der Untersuchungen von Marignac, Nörgaard, Jörgensen und seiner eigenen an der Existenz der vierfach und fünffach gewässerten neutralen kohlensauren Magnesia fest, thut dar, dass, wie er schon früher ermittelt hat, dreifach gewässerte kohlensaure Magnesia bei 100° die Hälfte ihres Wassers, aber keine Kohlensäure abgiebt, und theilt auf's neue vollständige Analysen von der Magnesia alba mit, aus denen hervorgeht, dass die letztere, gleichviel ob durch Doppelzersetzung oder durch Kochen von Bicarbonat erhalten, auf $5MgO\ 4CO_2$ enthält, bei 100° mit dem Wasser etwas Kohlensäure abgiebt, durch anhaltendes Kochen bis auf $4MgO . 3CO_2$ Kohlensäure verlieren kann, dadurch aber nicht bis auf die Zusammensetzung $7MgO . 5CO_2$ gebracht wird. Dies entspricht den älteren Angaben, insbesondere von Fritzsche. Er glaubt endlich annehmen zu dürfen, dass den Angaben von Beckurts analytische Fehler zu Grunde liegen. Mylius.

Organische Chemie.

Weitere Untersuchungen über die Oxydation des Glycerins durch Kaliumpermanganat von G. Campani und D. Bizzarri (*Gazz. chim.* XII, 1—7). Durch langsame Oxydation von Glycerin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei niederer Tempera-

tur (2—10°), wurden Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und geringe Mengen Tartronsäure erhalten. Letztere wurde durch Fällung mit Bleiacetat und Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff im freien Zustande und als Mangansalz gewonnen. In der Krystallform stimmte das letztere mit dem Mangansalze von der nach Dessaignes dargestellten Tartronsäure überein. Die freie Säure schmolz bei 185°. Myllus.

Notiz über das Vorkommen von Bernsteinsäure in einem Rindenüberzug auf Morus alba von G. Goldschmidt (*Monatshefte für Chem.* 8, 136—138). Verfasser hat die Beobachtung gemacht, dafs an den Maulbeerbaumstämmen aus Rissen der Rinde eine salzig schmeckende Flüssigkeit ausfliesst, die namentlich an der Windseite zu krystallinischen Krusten eintrocknet. Diese Krusten bestehen hauptsächlich aus bernsteinsaurem Kalk und etwas kohlensaurem Kalk. Verfasser glaubt, dass die Bernsteinsäure in diesem Falle vielleicht einer Gährung der im Maulbeerbaumsaft vorkommenden Aepfelsäure ihre Entstehung verdankt. Pinner.

Ueber die Bildung der zweibasischen Säuren, Sebacinsäure und Suberinsäure, bei der Destillation roher Fettsäuren mittelst überhitzten Wasserdampfes von A. Cahours und E. Demarçay (*Compt. rend.* 94, 610). Bei der Fortsetzung ihrer eingehenden Untersuchungen über die Produkte, welche bei der Destillation der rohen Fettsäuren in einem Strom überhitzten Wasserdampfes entstehen, haben die Verfasser ausser den früher aufgefundenen Zersetzungsprodukten (Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und Säuren der Essigsäurereihe) jetzt noch die Bildung der Sebacinsäure und Suberinsäure constatiren können. Die beiden Säuren wurden durch sorgfältiges Fractioniren ihrer Methyläther von einander getrennt. Ihre Entstehung schreiben die Verfasser der Zersetzung der Oelsäure zu. Pinner.

Ueber Naphtalintetrasulfosäure von C. Senhofer (*Monatsh. für Chem.* 8, 111—117). Von dieser Säure, deren Gewinnung (*diese Berichte* 8, 1486) mitgetheilt worden ist, sind eine Anzahl Salze dargestellt und dabei die Beobachtung gemacht worden, dass neben derselben eine zweite entsteht, welche ein grünes Kupfersalz bildet, aber nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte. Das Baryumsalz, $C_{10}H_4S_4O_{12}Ba_2$, scheidet sich je nach der Temperatur, bei welcher es krystallisirt, mit wechselndem Wassergehalt (7, 10, 13 und $15H_2O$) in zum Theil schnell verwitternden Prismen aus. Das Bleisalz, $C_{10}H_4S_4O_{12}Pb_2 + 6H_2O$, ist eine sehr leicht lösliche, undeutlich krystallinische Masse; das Kupfersalz, $C_{10}H_4S_4O_{12}Cu_2 + 12H_2O$, bildet ziemlich grosse, rein blaue Prismen, die leicht in warmem, schwer in kaltem Wasser sich lösen und bei 150° noch $3H_2O$ zurückhalten; die aus dem Kupfersalz dargestellte freie Säure, $C_{10}H_8S_4O_{12}$

$+ 4H_2O$, bildet starke, sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether lösliche Prismen, die oberhalb 170° sich zersetzen; das Silbersalz, $C_{10}H_4S_4O_{12}Ag_4 + 2^1/_2H_2O$, bildet leicht lösliche, feine Nadeln; das Kaliumsalz, $C_{10}H_4S_4O_{12}K_4 + 2H_2O$, in Alkohol unlösliche Nadelbüschel; das Natriumsalz, $C_{10}H_4S_4O_{12}Na_4 + 8H_2O$, vierseitige, schnell verwitternde Prismen. Versuche, durch Schmelzen mit Kali, durch Destillation mit Cyankalium u. s. w. weitere Derivate der Säure darzustellen, ergaben negative Resultate. Pinner.

Ueber ein Isomeres des Oreins, das Lutorcin von G. Vogt und A. Henninger (*Compt. rend.* 94, 650). In Folge der Abhandlung von Knecht über Cresorcin (*diese Berichte* 15, 298) veröffentlichen die Verfasser eine von ihnen im Jahre 1875 ausgeführte Untersuchung über eine Verbindung $C_7H_8O_2$, die sie durch Bromiren von Paracresol und Schmelzen der erhaltenen Bromverbindung mit Kaliumhydrat gewonnen haben. Das Bromcresol, C_7H_6BrOH, entsteht in energischer Reaktion auf Zusatz der berechneten Menge Brom zum Cresol, beide in der doppelten Menge Chloroform gelöst, bildet farblose bei 17—18° schmelzende Nadeln und siedet bei 218—220°. Beim Schmelzen mit Kali bei 200—210° geht das Bromcresol leicht in $C_7H_6(OH)_2$, das Lutorcin, über, welches in zu Warzen vereinigten kleinen farblosen Nadeln krystallisirt, bei 104—105° schmilzt, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, in alkalischer Lösung an der Luft sich blutroth färbt, ebenso mit Chlorkalk und Kaliumpermanganat intensive Rothfärbung, mit Eisenchlorid erst eine tief grüne Färbung, dann einen braunrothen, allmählich heller werdenden eisenfreien Niederschlag giebt und bei Gegenwart von Ammoniak in gelbbraunes Lutorceïn übergeht. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure liefert das Lutorcin ein Phtaleïn, welches sich völlig wie das Resorcinphtaleïn verhält. — Neben dem Lutorcin entsteht beim Schmelzen von Bromcresol mit Kali etwas Protocatechusäure. — Nach Annahme der Verfasser scheint das Lutorcin identisch zu sein mit dem Cresorcin von Knecht. Pinner.

Ueber das Verhalten der Kalksalze der drei isomeren Oxybenzoësäuren und der Anissäure bei der trockenen Destillation von G. Goldschmidt und J. Herzig (*Monatshhefte für Chem.* 8, 126—135). Bei der trockenen Destillation von anissaurem Kalk erhält man als Destillat neben Phenol bei 151—152° siedendes Anisol, $C_6H_5OCH_3$, und bei 46° schmelzenden, bei 255° siedenden Anissäuremethyläther, während im Rückstande Salicylsäure und α-Oxyisophtalsäure sich finden. Paroxybenzoësaurer Kalk liefert als Destillat Phenol und eine geringe Menge eines bei 99° schmelzenden, in weissen Nadeln krystallisirenden Körpers, der seinem Geruch nach das Diphenylenoxyd der Parareihe zu sein scheint. Im Destillationsrückstande

finden sich ebenfalls salicylsaurer und α-oxyisophtalsaurer Kalk. Salicylsaurer Kalk liefert bei der Destillation Phenol und eine geringe Menge bei 80° schmelzenden Diphenylenoxyds, im Rückstande nur (basisch) salicylsauren Kalk. Endlich entsteht bei der Destillation von metoxybenzoësaurem Kalk fast lediglich Phenol und wenig Metoxybenzoësäure als Destillat (nur eine minimale Quantität einer schmierigen Substanz ist nicht in Kalilauge löslich), während im Rückstande neben unveränderter Metoxybenzoësäure Salicylsäure und, wie es scheint, Oxyphtalsäure und Oxyisophtalsäure sich finden. Pinner.

Ueber Derivate des Pyrocolls von L. Ciamician und L. Danesi (*Gazz. chim.* 1882, 28—42). Durch Einwirkung von Brom auf Pyrocoll bei 120° entsteht neben dem Monobrompyrocol (*diese Berichte* XV, 373) Bibrompyrocoll. $C_{10}H_4Br_2N_2O_2$, gelbe schwere Blättchen, welche sich in Aether kaum lösen und bei 288 bis 290° schmelzen. — Pyrocoll, mit dem zwölffachen Gewicht Phosphorpentachlorid 7 Stunden auf 220° erhitzt, liefert Perchlorpyrocoll, $C_{10}Cl_6N_2O_2$, welches aus heissem Eisessig in gelblichen Blättchen krystallisirt. In kaltem Eisessig und Aether ist es fast unlöslich, über 320° unter Zersetzung schmelzbar. Ausserdem enthält das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Pyrocoll in Aether und Eisessig lösliche, farblose, nadelförmige Krystalle des trimetrischen Systems (im Original befinden sich krystallographische Details) von der Zusammensetzung $C_{10}Cl_{10}N_2O$, welche bei 195—197° schmelzen. — Perchlorpyrocoll löst sich in kochender Natronlauge unter Bildung von in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslicher, in feinen Nadeln krystallisirender, bei 150° ohne Schmelzung sich zersetzender α-Trichlorcarbopyrrolsäure, $C_5Cl_3H_2NO_2 + H_2O$, nach der Gleichung

$$C_{10}Cl_6N_2O_2 + 2NaHO = 2(C_5Cl_3HNO_2 . K).$$

Sie ist in Alkohol und Aether löslich, bildet ein leicht lösliches Silbersalz und ein schwer lösliches Bleisalz und färbt Eisenchlorürlösung roth. Ihr Barytsalz ist krystallisirt $Ba(C_5Cl_3HNO_2)_2 + H_2O$ zusammengesetzt, und löslich in Alkohol und Wasser. — Perchlorpyrocoll mit 4 Theilen Phosphorpentachlorid auf 250° während 5 Stunden erhitzt, lieferte in Alkohol unlösliche, in Aether lösliche Krystalle von der Formel C_5Cl_7NO und dem Schmelzpunkt 146—147.5°. Eine Dampfdichtebestimmung dieses Körpers war nicht ausführbar, weil derselbe sich nicht unzersetzt verflüchtigte. (Details über die dem monoclinen System angehörenden Krystalle siehe im Original.) Beim Kochen mit Natronlauge entwickelt die Substanz Ammoniak, indem sich eine zerfliessliche Säure bildet. — Aus Pyrocoll entsteht durch Auflösen in kalter rauchender Salpetersäure und nachträgliches Erwärmen auf dem Wasserbade Dinitropyrocoll, $C_{10}H_4(NO_2)_2N_2O_2$, kleine, gelbe, mikroskopische Prismen oder Tafeln, welche sich sehr wenig in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in heissem Eisessig

lösen und sich vor dem Schmelzen zersetzen. Durch kalte Natronlauge wird es in Mononitrocarbopyrrolsäure, $C_5H_4N_2O_4 + H_2O$, bei 144—146° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle, verwandelt, deren Ammoniumsalz, $C_4H_3(NO_2)NCOONH_4$, analysirt wurde. Mylius.

Studien über Caffeïn und Theobromin von Rich. Maly und Fr. Hinteregger (*Monatshefte f. Chem.* 3, 85—91). Durch Einwirkung von Brom auf Caffeïn hat O. Schultzen das Bromcaffeïn dargestellt. Verfasser haben nun das hierbei als Zwischenprodukt entstehende Caffeïnbromid, $C_8H_{10}N_4O_2Br_2$, analysirt. Dasselbe bildet sich auf Zusatz von Brom zu einer Lösung von Caffeïn in Chloroform als orangerother Niederschlag, riecht schwach nach Brom, löst sich etwas in Wasser und wird durch Natronlauge sofort in Caffeïn zurückverwandelt. Ferner haben die Verfasser Brom bei Gegenwart von Wasser bei 100° auf Caffeïn einwirken lassen und hierbei stets neben Bromcaffeïn Oxydationsprodukte (Amalinsäure, Cholestrophan u. s. w.) erhalten. Das Bromcaffeïn selbst ist am besten in Aether und Chloroform löslich und wird durch Zinkstaub in Caffeïn zurückverwandelt. Pinner.

Studien über Caffeïn und Theobromin von Rich. Maly und Rud. Andreasch (*Monatshefte f. Chem.* 3, 92—110). In dieser vierten Abhandlung über den erwähnten Gegenstand wird zunächst die Einwirkung des Chlors auf Caffeïn, welche bereits von Rochleder ohne entscheidendes Resultat studirt worden ist, besprochen. Fügt man zu mit Salzsäure versetztem Caffeïn (5 g) allmählich so viel Kaliumchlorat als 2 Atomen O entspricht (1.9 g), indem man die Temperatur nicht über 50° steigen lässt, so entstehen Dimethylalloxan und das von Fischer auf anderem Wege gewonnene Apocaffeïn. Man schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, verjagt aus dem ätherischen Auszug den Aether (die letzten Reste im Vacuum), übergiesst den firnissartigen Rückstand mit etwas Wasser, wodurch innerhalb einer Stunde derselbe in einen Krystallbrei sich verwandelt, saugt ab und erhält im Krystallmehl das Apocaffeïn, in der Lösung das Dimethylalloxan, welches aus der Lösung beim Verdunsten derselben in sechsseitigen Tafeln anschiesst. Das Dimethylalloxan lässt sich auch aus der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit durch eine concentrirte Lösung von Kaliumbisulfit abscheiden. Alsdann entsteht eine Verbindung von Dimethylalloxankaliumbisulfit, $C_6H_6N_2O_4 . KHSO_3$, die leicht in warmem Wasser, kaum in Alkohol löslich ist, an der Luft und über Schwefelsäure sich oberflächlich rosenroth färbt und durch lösliche Silber- und Bleisalze, ebenso allmählich durch Säuren, nicht aber durch Basen zersetzt wird. Das freie Dimethylalloxan

$$C_6H_8N_2O_5 + H_2O = CO\langle\begin{matrix}NCH_3 . CO\\NCH_3 . CO\end{matrix}\rangle C(OH)_2 + H_2O$$

krystallisirt in verwitternden sechsseitigen dicken Tafeln, färbt die Haut, ebenso Holz und Leinwand roth, giebt mit Eisensulfat und etwas Ammoniak intensive Indigfärbung, zersetzt sich schon bei 100° unter Aufblähen und Braunfärbung, löst sich kaum in Alkohol, gar nicht in Aether, vermag seinerseits in wässeriger Lösung Eisenoxydhydrat und Kupferoxydhydrat zu lösen und verliert über Schwefelsäure sein Krystallwasser. Das so entstehende wasserfreie Dimethylalloxan ist ein gelbes, in Alkohol und Aether lösliches Pulver. — Das oben erwähnte Apocaffeïn, $C_7H_7N_3O_5$, liefert bei anhaltendem Kochen mit Wasser lediglich Caffursäure, $C_6H_9N_3O_4$. Fischer hat durch nicht so lang dauerndes Kochen hauptsächlich Hypocaffeïn, $C_6H_7N_3O_3$, neben Caffursäure erhalten. — Ferner haben die Verfasser die Amalinsäure, als deren Formel in den Lehrbüchern gewöhnlich $C_{12}H_{12}N_4O_7$ angegeben ist, nochmals analysirt und übereinstimmend mit Rochleder ihre Zusammensetzung gleich $C_{12}H_{14}N_4O_8$ gefunden. Sie ist Tetramethylalloxantin. Sie verliert bei 120° noch kein Wasser, geht durch Schwefelwasserstoff in Dimethyldialursäure, $C_5H_8N_2O_4$, über, welche ihrerseits an der Luft und durch Oxydationsmittel (analog der Dialursäure selbst) sich wieder zu Amalinsäure oxydirt und beim Vermischen ihrer Lösung mit Dimethylalloxan sofort die berechnete Menge Amalinsäure als Niederschlag liefert. Die Amalinsäure hat demnach die Constitution

$$CO\langle\begin{matrix}NCH_3 . CO\\NCH_3 . CO\end{matrix}\rangle C(OH) - C(OH)\langle\begin{matrix}CO . NCH_3\\CO . NCH_3\end{matrix}\rangle CO.$$

Auch das Dimethylalloxan geht bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff zuerst in Amalinsäure, dann in Dimethyldialursäure über. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Amalinsäure in Kohlensäure und Dimethyloxamid, $C_{12}H_{14}N_4O_8 + H_2O + 3O = 2C_4H_8N_2O_2 + 4CO_2$. — Durch Einleiten von Chlor in in Wasser suspendirtes Theobromin wurde lediglich bei 147° schmelzende Methylparabansäure erhalten. Dagegen entsteht bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Theobromin Methylalloxan und Apotheobromin. Von dem ersteren wurde nur die Kaliumbisulfitverbindung, $C_5H_5N_2SO_7K + H_2O$, analysirt. Das Apotheobromin ist in kaltem Wasser wenig löslich, entwickelt beim Kochen mit Wasser Kohlensäure und schmilzt bei 185°. Das Methylalloxan wird durch Schwefelwasserstoff reducirt zu Dimethylalloxantin,

$$C_{10}H_{10}N_4O_8 + 4H_2O,$$

welches aus heissem Wasser in irisirenden Blättchen krystallisirt, kaum in Alkohol und Aether löslich ist, bei 130° und beim Liegen an der Luft sich roth färbt und sich auch sonst ganz wie Amalinsäure, resp. Alloxantin verhält.

Pinner.

Ueber die Constitution des Guajols von J. Herzig (*Monatshefte für Chem.* 8, 118—125). Das bei der trockenen Destillation des Guajakharzes in reichlicher Menge auftretende, bei 118—121° siedende Guajol, C_5H_8O, verbindet sich, entgegen den Angaben früherer Forscher, leicht mit Natriumbisulfit zu einer krystallisirenden Verbindung, aus welcher das Guajol nicht durch Soda, wohl aber durch Barytwasser wieder regenerirt wird, so dass es auf diesem Wege von einer geringen Menge eines anderen Oels, dessen Natur nicht aufgeklärt werden konnte, befreit werden kann. Schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt sich das Guajol leicht und geht hierbei glatt in Tiglinsäure, $C_5H_8O_2$, über, so dass es als Aldehyd der Tiglinsäure aufgefasst werden muss. In der That zeigte es sich völlig identisch mit dem von Lieben und Zeisel (*diese Berichte* XIV, 932) durch Condensation eines Gemenges von Acet- und Propionaldehyd synthetisch dargestellten Aldehyd der Tiglinsäure. — Verfasser hat auch gefunden, dass das Guajacol, welches neben Pyroguajacin bei der trockenen Destillation der Guajakharzsäure auftritt (Hlasiwetz, *Ann.* 119, 277) in der Guajaconsäure präformirt enthalten sein muss, denn beim Erhitzen der letzteren mit Salzsäure auf 170—180° entsteht neben anderen Produkten Chlormethyl und Brenzcatechin. Pinner.

Ueber die Chlorirung des Camphers; Bildung von Dichlorcampher von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 94, 730). Durch Einleiten von trockenem Chlorgas in Campher, der in einem Molekül absolutem Alkohol gelöst war, ist es Verfasser gelungen, einen krystallisirten Dichlorcampher darzustellen. Erhält man die Temperatur des bei der Reaktion sich erwärmenden Gemisches bei 80 — 90°, so gewinnt man schliesslich eine dicke Flüssigkeit, ein Gemenge von Chloral und Dichlorcampher. Durch Auswaschen mit heissem Wasser entfernt man das Chloral und durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus dem gleichen Volumen 93procentigen Weingeistes und Abkühlen der Lösung durch eine Kältemischung gewinnt man den Dichlorcampher in voluminösen, weissen, schiefen Prismen, die in Wasser unlöslich sind, in Aetherdampf zerfliessen, in heissem Alkohol in allen Verhältnissen, in sehr kaltem Alkohol dagegen wenig löslich sind, eigenthümlich nach Chlor und Campher zugleich riechen, ein wenig scharf schmecken, bei 89° erweichen, bei 93° schmelzen und bei dieser Temperatur allmählich ohne Zersetzung sich verflüchtigen, bei 150° unter Salzsäureentwickelung sich schwärzen und schliesslich constant bei 263° kochen, indem sie eine farblose Flüssigkeit als Destillat liefern. Unter den gegebenen Bedingungen der Chlorirung scheint der Dichlorcampher das Endprodukt der Reaktion zu sein. Pinner.

Ueber einen Kohlensäureäther des Borneols von Albert Haller (*Compt. rend.* 94, 86). Durch Einwirkung von Cyangas auf Borneol hat Verfasser früher ein Produkt erhalten, welches er damals

als Borneolcyanat bezeichnet hat, jetzt aber selbst als Borneolurethan anspricht [1]). Neben diesem Urethan entsteht Borneolcarbonat, $(C_{10}H_{17})_2CO_3$, welches beim Ausziehen der Masse mit heissem Wasser, worin das Urethan sich löst, zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann. Das Carbonat bildet sechsseitige Tafeln oder leichte, weisse Blättchen, ist unlöslich in Wasser und Alkalien, ist wenig in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform, Benzol löslich, schmilzt bei 215° und sublimirt unzersetzt, wird erst beim anhaltenden Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift und von Salpetersäure erst bei 100° unter Bildung eines leichten Oels angegriffen. Flnner.

Ueber das Terpin von W. E. Walitzky (*Compt. rend.* 94, 90). Bringt man Terpin (10 g) mit mässig starker Schwefelsäure (30 g H_2SO_4 und 30 g H_2O) zusammen, so bildet sich ein Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, Terpinen, der bei 176.5—181.5° siedet, das specifische Gewicht 0.93 bei 0° besitzt, optisch inaktiv ist, weder mit Salzsäure noch mit Brom krystallisirende Verbindungen liefert und durch anhaltendes Erhitzen sich polymerisirt. Gut gekühlte, gewöhnliche Salpetersäure, ebenso glasige Phosphorsäure bei 50 — 80° und Eisessig bei 200° erzeugen aus dem Terpin dasselbe Terpinen. Durch Phosphorpentachlorid wird das Terpin in flüssiges $C_{10}H_{18}Cl_2$ verwandelt. Verfasser hat auch beobachtet, dass das Terpin bei 100 — 107° ohne zu schmelzen reichlich sublimirt. Flnner.

Ueber die Destillationsprodukte des Colophoniums von A. Renard (*Compt. rend.* 94, 727). Die bei ca. 150° siedenden Antheile der Produkte der trockenen Destillation des Colophoniums bestehen nach Hrn. Renard aus einem Terpen, $C_{10}H_{16}$, und zwei Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{18}$. Nach anhaltendem Fraktioniren nämlich erhält man eine bei 154—157° siedende Flüssigkeit, welche nach links dreht, mit Salzsäure zum Theil sich verbindet, von Brom heftig angegriffen wird, beim anhaltenden Digeriren mit Salpetersäure (d = 1.2) bei 80° sich löst und eine syrupöse, nicht krystallisirende Säure liefert, deren Bleisalz unlöslich ist, und endlich durch rauchende Schwefelsäure in Cymolsulfosäure übergeführt wird. Wird diese Flüssigkeit wiederholt mit $^1/_{20}$ ihres Volums Schwefelsäure (d = 1.8) 24 Stunden lang zusammen stehen gelassen, so erhält man schliesslich eine von der Säure nicht mehr angreifbare Flüssigkeit (7 pCt.), die bei 149—152° siedet, von Salzsäure gar nicht, von gewöhnlicher Salpetersäure erst beim Kochen angegriffen wird, mit Brom bei Belichtung unter Bromwasserstoffentwickelung reagirt und von rauchender Schwefel-

[1]) Referent hat schon in der ersten Besprechung der Verbindung dieselbe als Urethan bezeichnet, vergl. *diese Berichte* XIV, 2073.

räure langsam in eine Sulfosäure übergeführt wird, deren Baryumsalz nicht krystallisirt. Verfasser glaubt die geringe Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{18}$, den er Decen nennt, dem Umstande zuschreiben zu müssen, dass in dem bei 154—157° siedenden Gemenge ausser dem Terpen noch ein Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{18}$, vorhanden ist, der durch die Schwefelsäure angegriffen wird. Behandelt man die ursprüngliche Flüssigkeit mit schwächerer Schwefelsäure (d = 1.75), so erhält man ein Gemenge von Decen mit einem neuen Terpen, das mit Salzsäure ein Monochlorhydrat und mit Schwefelsäure (d = 1.8) Cymolsulfosäure liefert. Pinner.

Ueber Suberon von R. S. Dale und C. Schorlemmer (*Chem. societ.* 1881, I, 539. Dasselbe von A. Spiegel, *Ann. Chem.* **211**, 117). Das durch Destillation der Suberinsäure mit Kalk gewonnene Suberon, $C_7H_{12}O$ (*diese Berichte* XII, 2383) vereinigt sich mit nascirender Blausäure zu einem Cyanhydrin, einer farblosen Flüssigkeit, welche, mit concentrirter Salzsäure übergossen, neben zwei neutralen, nicht näher untersuchten Körpern die Suberylglycolsäure, $C_7H_{12}.OH.CO_2H$, liefert. Die letztere krystallisirt aus heissem Wasser in langen, platten Nadeln mit $^1/_2$ Molekül aq. Wasserfrei schmilzt sie bei 79 — 80° (nach den *Annalen* 89 — 90°) und verflüchtigt sich bei weiterem Erhitzen. Concentrirte Salzsäure ersetzt bei einer Temperatur von 130° die Hydroxylgruppe durch Chlor; die ölige, gechlorte Säure wird durch Alkali in Suberencarbonsäure, $C_7H_{11}.CO_2H$, Schmelzpunkt 54°, verwandelt. Diese nimmt bei der Behandlung mit Natriumamalgam 2 Atome H auf unter Bildung von Suberancarbonsäure, $C_7H_{13}.CO_2H$. Salpetersäure oxydirt die letztere zu einer Säure von der Formel $C_8H_{12}O_4$ oder $C_8H_{14}O_4$, welche noch näher untersucht werden soll. Schotten.

Ueber die Thymolmilchsäuren von S. Scichilone (*Gazz. chim.* 1882, 48 — 51). Die aus »synthetischem Thymol« und Chlorpropionsäure unter Beihilfe von Alkali dargestellte Thymolmilchsäure, $C_3H_7.CH_3C_6H_3\cdots O\cdots C_2H_4.COOH$, krystallisirt in bei 74° schmelzenden, farblosen Prismen, welche sich in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösen. Die ebenso aus natürlichem Thymol erhaltene Säure schmilzt bei 48°. Mylius.

Die Studien von Giovanni Bizio über das Glycogen, durch ihn gegen Krukenberg und Bernard vertheidigt (*Gazz. chim.* 1882, 42 — 47). Der in Polemik bestehende Inhalt lässt sich nicht kurz wiedergeben. Mylius.

Ueber eine im Mehlkleister sich bildende, färbende Substanz von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 94, 562). Schon seit längerer Zeit hat Verfasser einen violetten Farbstoff isolirt, der durch

einen kleinen, auf feuchtem Mehlkleister sich häufig entwickelnden Organismus entsteht. Das Pigment befindet sich in grossen Zellen, die in der Nähe der Oberfläche des Kleisters leben. Für die Entwickelung dieses Organismus scheinen Essigdämpfe günstig zu wirken. Der Farbstoff besitzt in trockenem Zustande metallischen Reflex, ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und in Aether mit blauvioletter Farbe löslich, liefert in alkoholischer Lösung ein nicht charakteristisches Spectrum und wird auf Zusatz von Salzsäure in dieser Lösung erst blau gefärbt, dann farblos, durch Natronlauge erst grün, dann gelb gefärbt. Pinner.

Ueber das ätherische Oel von Licari Kanali von H. Morin (*Compt. rend.* 94, 733). Wie früher mitgetheilt (*diese Berichte* XIV, 1290), hat Verfasser aus dem Oel von *Licari Kanali* eine Verbindung $C_{10}H_{18}O$ isolirt. Lässt man diese Verbindung mit gesättigter Salzsäure unter bisweiligem Schütteln einen Monat lang im Sonnenlicht stehen, so geht sie in das Chlorhydrat, $C_{10}H_{18}Cl_2 = C_{10}H_{16}.2HCl$, über, welches man durch Destillation mit Wasserdampf im Vacuum rein erhalten kann. Das Chlorhydrat ist eine farblose, in Wasser unlösliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.069 bei 16°, optisch indifferent, nicht unzersetzt destillirbar und liefert bei der Destillation mit Kalkhydrat das Terpen, $C_{10}H_{16}$, Licaren, welches seinerseits bei 168—172° siedet, bei 18° das specifische Gewicht 0.835 besitzt, optisch indifferent ist und durch wiederholte Destillation, namentlich aber durch Chlorzink u. s. w. sich leicht polymerisirt. Lässt man das Licariöl lange Zeit mit Alkohol und Salpetersäure zusammen stehen, so trübt sich die Flüssigkeit und man erhält schliesslich ein in Wasser unlösliches Oel, welches rechtsdrehend ist, während das Licariöl das polarisirte Licht nach links ablenkt. Pinner.

Chemische Untersuchung der Blätter des Memecylon tinctorium von Dragendorff (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1882, 232 bis 241). Die genannten, als Arzneimittel und Färbemittel benutzten Blätter enthalten, ausser den verbreiteten Pflanzenbestandtheilen, welche im Original ausführlich besprochen sind, einen glycosidartigen, gelben Farbstoff, welcher in absolutem Alkohol und in Wasser löslich und durch Bleiacetat fällbar ist. Mylius.

Chemische Untersuchung des Tanacetum vulgare von O. Leppig (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1882, No. 8, 9, 10). Den Bitterstoff, Tanacetin, welchen frühere Forscher krystallisirt erhalten haben wollten, konnte der Verfasser nur als amorphe, braune Masse gewinnen, welche in Wasser und Weingeist leicht, in Aether nicht löslich ist, durch Tannin aus wässriger Lösung gefällt wird, sich in concentrirter Schwefelsäure mit anfangs gelber, dann brauner, endlich blutrother Farbe löst und 61.46 pCt. C und 7.79 pCt. H enthält. Santonin wurde

nicht gefunden. Eine besondere »Tanacetsäure« existirt nicht, vielmehr enthält das blühende Kraut nur Aepfelsäure und andere allgemein verbreitete Säuren. — Der Gerbstoff, welcher Eisenoxydsalze grün färbt, liefert beim Kochen mit Säuren Catechin und enthält 34.83 pCt. C und 3.58 pCt. H. Die Blumen enthielten 1.49 pCt. ätherisches Oel, das Kraut nur 0.66 pCt. Andere quantitative Bestimmungen siehe im Original. Mylius.

Notiz über die Theorie der Formiate von Maumené (*Compt. rend.* **94**, 79). Verfasser sucht die von Riban beschriebenen Reaktionen der Formiate bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Wasser durch eigenthümliche Spekulationen zu erklären. Einen Auszug gestattet die Abhandlung nicht. Pinner.

Analytische Chemie.

Methode zur schnellen Bestimmung der Gasdichte von C. Chancel (*Compt. rend.* **94**, 626). Die Methode, welche gestattet, aus dem specifischen Gewicht die Natur eines bei irgend einer chemischen Reaktion sich entwickelnden Gases zu erkennen, besteht darin, dass man das Gas nach dem Trocknen in ein (durch Zeichnung wiedergegebenes) ca. 200 ccm fassendes Gefäss leitet, dessen Volumen genau bekannt ist und das vor und nach dem Durchleiten des Gases gewogen wird. Aus der Differenz lässt sich dann leicht das Gewicht des Gases berechnen. Das Gefäss trägt einen hohlen, eingeschliffenen Stopfen, der in einer engen, mit Hahn versehenen Röhre endigt und der seitlich eine Bohrung besitzt, durch welche eine bis auf den Boden des Gefässes reichende Röhre hindurchgeht. Die in das Gefäss eingeschmolzene Zuleitungsröhre correspondirt mit dieser seitlichen Oeffnung des Stopfens, so dass durch Umdrehen des Stopfens und Schliessen des Hahns das Gefäss zur Wägung luftdicht verschlossen werden kann. Pinner.

Volumetrische Bestimmung des Quecksilbers mit Kaliumpermanganat von A. Haswell (*Repert. d. anal. Chemie* 1882, Nr. 6, 84—87). Die Methode beruht darauf, dass Quecksilberchlorid in mässig erwärmter Lösung durch Zusatz von Eisenvitriol und Aetzkali und nachträgliches, starkes Ansäuern mit Schwefelsäure zu Quecksilberchlorür reducirt und nach der Oxydation des Eisenoxydulüberschusses durch Chamäleonlösung mit mässig concentrirter Zinnchloridlösung versetzt wird, worauf man das gefällte Quecksilberchlorür durch Permanganatlösung titriren kann. Dasselbe geht in lösliches Chlorid über, wobei die Vollendung der Oxydation an dem Stehenbleiben der Rosa-

farbe erkennbar ist. — Zur Ausführung der Methode wird die abgemessene Quecksilberchloridlösung mit abgemessener, auf Permanganat gestellter Eisenvitriollösung im Ueberschusse versetzt, mit Kalilauge stark übersättigt und die Fällung unter Umschwenken des Gefässes einige Stunden digerirt, hierauf mit mässig concentrirter Schwefelsäure im grossen Ueberschusse angesäuert und so lange geschüttelt, bis die verbleibende Fällung von Quecksilberchlorür rein weiss erscheint. Der Eisenoxydulüberschuss wird nun sofort durch die Permanganatlösung oxydirt; darauf setzt man einige Tropfen Zinnchloridlösung hinzu und titrirt mit dem Chamäleon bis schwach Rosa, wobei die Flüssigkeit sich gegen Ende allmählich klärt. — Man könnte den Quecksilbergehalt auch aus dem Eisenoxydulüberschuss nach F. Mohr bestimmen, jedoch eignet sich dieses Verfahren mehr zur Controle des vom Verfasser angegebenen, da die Resultate leicht zu hoch ausfallen. Proskauer.

In **Aconitum paniculatum** haben C. L. Cleaver und M. W. Williams (*Pharm. Journ. trans.* 1882, 722) ein bitteres Alkaloïd gefunden, von dem die Blüthen 0.9 pCt., die Blätter 0.1 pCt. enthalten sollen. Myllus.

Neue Beiträge zur Kenntniss der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kartoffelknollen von E. Schulze und E. Engster (*Landw. Versuchsstat.* XXVII, 357—375).

Das Volumgewicht der Bromwasserstoffsäuren verschiedener Stärke von Biel (*Pharm. Journ. trans.* 1882, 666 und *Pharm. Zeitschr. Russl.* 1882, 7). Der Verfasser hat die bisher unvollständigen und ungenauen Volumgewichtstafeln für Bromwasserstoff revidirt und giebt nun folgende Tabelle für Bromwasserstofflösung von 15°:

Procentgehalt	Spec. Gewicht	Procentgehalt	Spec. Gewicht
1	1.0082	26	1.219
2	1.0155	27	1.229
3	1.0230	28	1.239
4	1.0305	29	1.249
5	1.038	30	1.260
6	1.046	31	1.270
7	1.053	32	1.281
8	1.061	33	1.292
9	1.069	34	1.303
10	1.077	35	1.314
11	1.085	36	1.326
12	1.093	37	1.338
13	1.102	38	1.350
14	1.110	39	1.362
15	1.119	40	1.375
16	1.127	41	1.388

Procentgehalt	Spec. Gewicht	Procentgehalt	Spec. Gewicht
17	1.136	42	1.401
18	1.145	43	1.415
19	1.154	44	1.429
20	1.163	45	1.444
21	1.172	46	1.459
22	1.181	47	1.474
23	1.190	48	1.490
24	1.200	49	1.496
25	1.209	50	1.513

Mylius.

Die Aufschliessung von Schwefelkies empfiehlt G. Lunge (*Chem. Industr.* 1882, 77) nicht mit allzustarker Salpetersäure vorzunehmen, sondern mit einer solchen von 1.42 specifischem Gewicht unter Zusatz von 1/3 Volumen starker Salzsäure. Die Salpetersäure von 1.48 Volumgewicht wirkt weit weniger energisch als dieses Gemisch.

Die Anwendung des Acetolins bei der Bestimmung von freien und kohlensauren Alkalien nebeneinander empfiehlt Lunge auch nach wiederholter Prüfung, nur nicht zur Bestimmung von wenig Kohlensäure neben viel Aetznatron, weil in diesem Fall keine hinreichend genauen Resultate erhalten werden.

Die Bestimmung des Ferrocyans nach der Hurter-Schaeppischen Methode (vergl. *diese Berichte* XIV, 2845) ist nicht so genau wie früher angegeben, vielmehr liefert sie um 20 pCt. zu niedrige Resultate. Wenn man sie daher ihrer Einfachheit wegen anwenden will, so darf man den Titer der Kupferlösung nicht berechnen, sondern muss ihn durch Probiren mit Ferrocyankalium feststellen. Mylius.

Ein neuer Apparat zur schnellen Bestimmung von Wasserstoff neben anderen Gasen in Generatorgasen von Lunge (*Chemik. Zeitung* 1882, 262).

Zur Abscheidung von Silber aus Legirungen empfiehlt Solthien (*Arch. Pharm.* 20, 201) die Lösung in Salpetersäure mit Ammoniak stark zu übersättigen, zu filtriren und aus dem in das Filtrat übergegangenen Chlorsilber durch Kupfer metallisches Silber zu fällen. Mylius.

Ueber das Vorkommen von Salicylsäure bei den Violaceen von K. Mandelin (*Pharm. Journ. trans.* 1882, 627). Es wurden gefunden in *Viola syrtica* 0.0829 pCt., in *V. tricolor* 0.1103, *V. tricolor* (Gartenvarietät) 0.0597, *arvensis* 0.1441, *odorata* im Laub 0, im Rhizom Spuren, *palustris, canina, arenaria* Spuren, in *uliginosa, mirabilis, uniflora, floribunda, pinnatifida* keine freie Salicylsäure. Mylius.

Quantitative Bestimmung des Chinins von J. E. de Vry (*Pharm. Journ. trans.* 1882, 601). Im Gegensatz zu Christensen (*diese Berichte* XIV, 2315 b), welcher behauptete, dafs die von de Vry

vorgeschlagene Bestimmung des Chinins als Herapathit ungenau sei, empfiehlt der Verfasser seine Methode aufs neue, mit einigen Modificationen, indem er sich auf seine sechsjährige Erfahrung stützt. Das von ihm angewendete Reagens wird dargestellt, indem man Chinoidin im Wasserbad mit 2 Theilen Benzol auszieht, die so erhaltene Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, die saure Flüssigkeit auf 2 Theile gelösten Chinoidins mit 1 Theil Jod und 2 Theilen Jodkalium unter fortdauerndem Rühren versetzt, den entstehenden Niederschlag durch Erwärmen zum Zusammenballen bringt, wäscht, im Wasserbad bis zum Entweichen des Wassers erwärmt und 1 Theil des so erhaltenen Harzes mit 6 Theilen heissem Alkohol von 92—95 pCt. auszieht, den nach dem Erkalten vorhandenen Rückstand absondert, die alkoholische Lösung verdampft, den Rückstand in 5 Theilen kaltem Alkohol löst und filtrirt. Bei der Fällung der sauren Alkaloidlösung durch Jodlösung darf letztere nicht im Ueberschuss vorhanden sein, vielmehr muss die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit noch Basen enthalten. Mit dem so dargestellten Reagens werden Chininbestimmungen folgendermaassen ausgeführt: 1 g Chinin enthaltendes Alkaloïdgemenge wird in 20 g Alkohol von 92—95 pCt. gelöst, welcher 1.5 pCt. Schwefelsäure enthält, 50 g Alkohol zugesetzt und sämmtliches Chinin durch allmählichen Zusatz des Reagens mit der Vorsicht ausgefällt, dass sich das Reagens im mässigen Ueberschuss befindet. Letzteres ergiebt sich daraus, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit gelb gefärbt ist. Der entstandene Niederschlag wird durch Erhitzen zum Kochen gelöst und nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte das Gewicht der gesammten Flüssigkeitsmenge bestimmt. Nachdem endlich der ausgeschiedene Herapathit gesammelt, mit alkoholischer Herapathitlösung gewaschen, nach dem Absaugen auf Filtrirpapier bei 100° getrocknet, gewogen und auf 100 Theile Mutterlauge um 0.125 g vermehrt ist, (Löslichkeit des Herapathit bei 16°) wird er mit einem Gehalt von 55.055 pCt. Chinin in Rechnung gebracht. Mylius.

Methode zur Bestimmung des Gesammtgehaltes der Chinarinde an Alkaloiden (*Pharm. Journ. trans.* 1882, 765). Im *Arch. Pharm.* **16**, 85—87, hat Prollius eine Methode der Bestimmung des Alkaloïdgehaltes der Chinarinde veröffentlicht, welche durch de Vry folgendermaassen modificirt wird. 10 g Chinarindenpulver werden mit 200 g von einem Gemisch aus 88 Theilen Aether, 8 Theilen Alkohol und 4 Theilen Salmiakgeist bei gewöhnlicher Temperatur nur 1 Stunde lang unter Schütteln ausgezogen, ein aliquoter Theil der klar abgegossenen Flüssigkeit verdampft und der Rückstand als rohe Alkaloïde gewogen. Diese werden in Salzsäure gelöst, filtrirt, mit Alkali ausgefällt, mit Chloroform ausgeschüttelt und aus letzterem durch Verdampfen rein gewonnen. Mylius.

Die Prollius'sche Untersuchungsmethode für Chinarinden behandelt auch J. Biehl (*Pharm. Zeitschr. Russl.* 1882, 249—257). Er empfiehlt dieselbe in wenig abweichender Modification. Man soll 20 g feines Rindenpulver mit 100 Theilen des im vorhergehenden Referat erwähnten Lösungsmittels 4 Stunden maceriren, von der erhaltenen rothen Lösung einen möglichst grossen aliquoten Theil durch Aetzkalk entfärben und 100 g der filtrirten Lösung verdunsten. Der Rückstand von rohen Alkaloïden wird wie oben durch Lösen in Säure, Filtration, Uebersättigen mit Alkali und Ausschütteln mit Chloroform gereinigt.

Myllus.

Chemische Untersuchung von Stereocaulon vesuvianum von M. Cappola (*Gazz. chim.* 1882, 19—29). Der Verfasser wiederholte seine Untersuchung des Stereocaulon vesuvianum im Anschluss an die Bemerkung von Paternò (*diese Berichte* XIII, 1878), dass die von ihm gefundene Bernsteinsäure (*diese Berichte* XIII, 878) ein Zersetzungsprodukt der von ihm übersehenen Atranorsäure sei. Er fand nun, dass er die Atranorsäure übersehen hat, weil sich dieselbe in der That bei seiner Behandlung der Flechte zersetzte. Beim Kochen alkalischer Lösungen der Atranorsäure und langem Aussetzen an die Luft bräunen sich dieselben unter Bildung eines braunen Harzes, allein Bernsteinsäure entsteht dabei nicht. Letztere muss daher ursprünglich in der Pflanze enthalten sein.

Myllus.

Untersuchung der Mineralquelle Adelholzen in Oberbayern von R. Kayser (*Repert. d. anal. Chemie* 1882, 97—98). Im Hektoliter Quellwasser wurden gefunden:

Freie und halbgebundene Kohlensäure	12.275 g
Kohlensaurer Kalk	17.892 »
Kohlensaure Magnesia	9.007 »
Kohlensaures Natron	0.358 »
Chlornatrium	1.989 »
Calciumsulfat	1.325 »
Kieselsäure (SiO_2)	0.800 »
Eisenoxydul	1.659 »
Manganoxydul	0.400 »
Rubidiumoxyd	0.264 »

Das Wasser besass eine schwach alkalische Reaktion. Charakteristisch für dasselbe ist das Vorkommen von Rubidium, von welchem Verfasser annimmt, dass demselben eine bestimmte physiologische Bedeutung zuzuschreiben sei.

Proskauer.

Die Methoden der Weinuntersuchung, mit besonderer Berücksichtigung der Verfälschungen des Weines von L. Roesler (*Mittheil. d. chem.-physiol. Versuchsstation Klosterneuburg bei Wien* 1882, 1 — 32). Verfasser bespricht die Methoden der Weinuntersuchung,

welche in der von ihm geleiteten Versuchsstation ausgeführt werden, aufs Eingehendste. Die quantitativen Bestimmungen erstrecken sich auf das specifische Gewicht, den Gehalt an Alkohol, Extrakt (wobei Verfasser empfiehlt, entweder bei 80°C. oder im Vacuum zu trocknen), die Bestimmung der freien Säure, des Weinsteins, der Weinsäure, der Gerbsäure, Essigsäure, des Zuckers, Glycerins, der stickstoffhaltigen Substanzen, Asche, Aschenbestandtheile. Der zweite Theil der Arbeit umfasst die qualitativen Prüfungen, wobei Verfasser auf die Prüfung des Rothweines auf Farbstoffe, besonders auf Fuchsin, Orseille, Persio und rasanilinsulfosaures Natrium ausführlich unter Beigabe von Reaktionstabellen eingeht. Die qualitative Untersuchung erstreckt sich auch noch auf Kartoffel- oder Stärkezucker, Rohrzucker, Salicylsäure, schweflige Säure, Inosit, arsensaure Metalle. — Nach Verfasser kann ein Naturwein von einem Kunstwein durch den Nachweis des Inosits, welcher nur in ersterem enthalten ist, unterschieden werden. Man verfährt dabei folgendermaassen: ca. $^1/_2$ L Wein versetzt man zuerst mit Bleizucker, filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleiessig, filtrirt abermals und zersetzt den Niederschlag in Wasser vertheilt mittelst Schwefelwasserstoff. Das Filtrat hiervon wird bis zur Syrupconsistenz verdunstet und mit dem vierfachen Volum absoluten Alkohols 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit werden die ausgeschiedenen bräunlichen Krystalle auf ein Filter gebracht, mit Alkohol gewaschen, dann in Wasser gelöst und die Lösung, nachdem sie mit Thierkohle entfärbt worden ist, im Wasserbade verdunstet. Der Rückstand wird mit einem Tropfen salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt und weiter vorsichtig erwärmt, wodurch bei Anwesenheit von Inosit eine rosenrothe Färbung entsteht, die beim Erkalten verschwindet, beim abermaligen Erwärmen aber wieder zum Vorschein kommt. Proskauer.

Die Methoden der Alkoholbestimmung in weingeistigen Flüssigkeiten von B. Haas (*Mittheilung der chem.-physiol. Versuchsstation Klosterneuburg bei Wien* 1882, 35 — 96.) Die Arbeit lässt sich ihrer Vielseitigkeit halber nicht in einem Referate wiedergeben, es sei deshalb auf das Original verwiesen. Proskauer.

Untersuchung mehrerer Moste verschiedener Abstammung, aus denselben dargestellter Weine und Kunstweine von R. Kayser. Fortsetzung und Schluss. (*Repert. d. anal. Chemie* 1882, No. 5, 65—68 und No. 6, 81—83; vergl. *diese Berichte* XV, 739 bis 742.) Aus den Resultaten der ausgeführten Untersuchungen zieht Verfasser eine Anzahl von Schlüssen, von denen einige hier Erwähnung finden mögen.

Der Schwefelsäuregehalt der Weine (SO_3) beträgt stets unter 0.02 g auf 100 ccm. Bei Rothweinen, welche nicht, oder doch nur in minimaler Menge geschwefelt werden können, ist ein Mehrgehalt

an SO_3 auf Rechnung einer geschehenen Gipsung des Mostes zu setzen, dagegen kann derselbe bei Weissweinen sowohl durch das Gipsen, als auch durch das Schwefeln oder durch beide Operationen zugleich entstanden sein.

Was das Chaptalisiren anbetrifft, so ist dasselbe nach Verfasser nur dann nachweisbar, wenn mehr kohlensaurer Kalk zugesetzt worden war, als zur Sättigung der Weinsäure erforderlich, der dann in Lösung bleibend durch seine anormalen Mengen die Operation anzeigt. Der Gehalt an Phosphorsäure wird beim Chaptalisiren nicht verändert. Ein mit Geschick petiotisirter Wein kann nur in seltenen Fällen vom Analytiker als solcher mit Sicherheit erkannt werden, falls nicht etwa freie Weinsäure zugesetzt worden war, was nur bei übermässigem Petiotisiren der Fall zu sein braucht, dagegen *lässt* sich das Gallisiren mit Rohrzucker sicher und leicht nachweisen. Proskauer.

Ueber die Bestimmung des Tannins und der Oenogallussäure im Wein von F. Jean (*Compt. rend.* 94, 735). Die früher vom Verfasser angegebene Methode zur Bestimmung des Tannins und der Oenogallussäure neben einander wird dadurch vereinfacht, dass man den zum Syrup verdampften Wein mit gefällter Kieselsäure mischt, bei 60—70° völlig trocknet und dann den trockenen Rückstand mit Aether auszieht. Pinner.

Ueber die Einwirkung des Elektromagneten auf verschiedene Mineralien und seine Anwendung behufs mechanischer Trennung derselben von C. Dölter (*Monatsh. für Chem.* 3, 139—163). Verfasser hat die Anziehung des Elektromagneten bei verschiedener Stromstärke auf eine grössere Zahl eisenhaltiger Mineralien untersucht und glaubt als Resultat seiner Versuche den Satz aufstellen zu dürfen, dass der Elektromagnet in vielen Fällen erlaubt, aus einem gepulverten Mineralgemenge Mineralien zu isoliren, die sonst nicht rein zu erhalten sind, und dass er ferner zur Unterstützung der auf dem verschiedenen specifischen Gewicht beruhenden Trennungsmethode von Gesteinsgemengtheilen benutzt werden kann. Pinner.

212. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

E. Ernst in Halberstadt. Neuerungen in der Ammoniakgewinnung. (D. P. 17869 vom 8. Februar 1881.) Melasseschlempe wird durch Vermischen mit Schlempekohle, Torf, Sägespänen u. s. w. in eine consistente Masse gebracht. Die Bildung des Ammoniaks aus dem Stickstoff derselben geschieht durch Glühen in einem Ringofen von sechs Kammern. In der ersten Abtheilung wird unter der dop-

pelten durchbrochenen Sohle ein Kohlenfeuer entzündet, welches den Kammerinhalt in Glut versetzt. Die heissen Gase werden von dieser in die nächstfolgende Kammer geleitet u. s. w., ganz wie bei einem Ziegelringofen. Verbrennungsluft wird nur in die am längsten in Betrieb befindliche Kammer geleitet.

S. Reich u. Co. in Berlin. Verfahren und Apparat zum Schmelzen von Glas. (D. P. 17736 vom 11. Juni 1881.) Die Schmelzhitze wird nur auf einen kleinen Theil der Glasmasse concentrirt, so dass nur etwa soviel geschmolzen wird, als zur Formung eines Gegenstandes erforderlich ist. Die Glasmasse kommt in einen Fülltrichter, der unten durch ein Platinsieb geschlossen ist und in einen kleinen Arbeitstiegel eintaucht. In dem Trichterrohr befinden sich zwei Elektroden, zwischen welchen durch eine dynamoelektrische Maschine solche Wärme erzeugt wird, dass das Glas in dünnem Strahle in den Tiegel fliesst.

A. Classen in Aachen. Neuerungen in der elektrolytischen Fällung von Metallen. (D. P. 17864 vom 29. October 1881.) Der Erfinder geht von dem Gedanken aus, dass die elektrolytische Abscheidung von Metallen am besten von statten gehen müsse, wenn das Metall an eine Säure gebunden ist, die durch den Strom leicht zersetzt wird, und so, dass keine secundäre Rückbildung derselben erfolgen kann. Eine solche Säure ist die Oxalsäure, die sich in Kohlensäure und Wasserstoff spaltet. Da aber die meisten schweren Metalle mit Oxalsäure unlösliche Salze bilden, so werden die leicht löslichen Alkalidoppelsalze benutzt. Das freiwerdende Kalium zersetzt dabei das Wasser, und das Kaliumhydroxyd bildet mit der Kohlensäure Kaliumhydrocarbonat. Beim Ammoniumdoppelsalz entsteht Ammoniumhydrocarbonat. Die letzteren Doppelsalze liefern die Metalle aber in schwammiger Form und grau aussehend. Die Kaliumdoppelsalze dagegen ergeben compacte und glänzende Metalle. Die reinen Salze sind aber ungeeignet zur Elektrolyse, weil das entstehende Kaliumhydrocarbonat Niederschläge von unlöslichen Metallcarbonaten verursacht, welche die weitere Reduktion vereiteln. Setzt man indessen Ammoniumoxalat im Ueberschuss zu, so geht die Reduktion leicht und ohne Auftreten eines Niederschlages vor sich. Man verfährt also in Bezug auf Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Wismut, Blei, Zinn so, dass man die Chloride oder Sulfate derselben mit einer Lösung von neutralem Kaliumoxalat in Kaliumdoppelsalze überführt, die Lösung erhitzt und festes Ammoniumoxalat im Ueberschuss zusetzt. Schliesslich setzt man noch etwas Natriumcarbonat zu, weil dadurch der Glanz der Metalle erhöht wird. Der zu überziehende Gegenstand wird mit dem Zinkpol der Batterie verbunden und ebenso wie der andere, mit einem Platinblech verbundene Pol in die heisszuhaltende Lösung getaucht.

C. T. J. Vautin in North Fitzroy, Australien. Raffiniren von unreinem Kupfer. (Engl. P. 5589 vom 21. December 1881.) Patentirt ist das Durchpressen von Sauerstoff oder von Chlor durch das geschmolzene Metall und die Behandlung desselben mit Sauerstoff- oder Chlor-Entwickelnden Stoffen.

S. R. Devine in New-York. Explosivstoff. (Engl. P. 5584 vom 21. December 1881.) Derselbe besteht aus einem Gemisch von Kaliumchlorat und Nitrobenzol im Verhältniss von 3 bis 4½ zu 1.

S. Sandoz in Paris. Explosivstoff. (Engl. P. 3923 vom 9. September 1881.) 69 Kaliumsalpeter, 9 Schwefel, 10 Kohle, 3 metall. Antimon, 5 Kaliumchlorat, 4 Getreidemehl.

F. J. O'Farrell in Dublin. Abscheidung des Glycerins von Seifenunterlaugen. (Engl. P. 3284 vom 27. Juli 1881.) Die Laugen werden durch wiederholte Benutzung zum Aussalzen an Glycerin angereichert. Die schliessliche Destillation findet im Vacuum statt.

Benno Jaffé und Darmstädter in Charlottenburg. Verfahren des Aussalzens der Seifen und der Gewinnung von Glycerin. Neutralisation der Seifensiederunterlaugen mit saurem schwefelsaurem Natron und damit verbundene Gewinnung von schwefelsaurem Natron. (D. P. 17469 vom 5. April 1881 und D. P. 18012 vom 17. August 1881.) Da das Kochsalz in den Unterlaugen die Glyceringewinnung aus denselben äusserst erschwert, so werden nach diesem Verfahren die Seifen mit Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsulfat ausgesalzen. In den so erhaltenen Unterlaugen werden die Alkalien mit Schwefelsäure oder nach dem Zusatzpatente mit Natriumbisulfat neutralisirt. Nach Ausscheidung der Sulfate durch Eindampfen hinterbleibt ein nur wenig verunreinigtes Glycerin, das nach den üblichen Methoden weiter gereinigt wird.

Charles S. Higgins in Brooklyn. Neuerungen in der Fabrikation von Seifen. (D. P. 17770 vom 20. Juli 1881.) Da Seifen, aus einem Gemisch von Talg und Harz hergestellt, infolge des Harzgehaltes nicht hart und trocken werde, so setzt der Erfinder nach Beendigung der Verseifung dem heissen Seifenleim 2 pCt. krystallisirte Stearinsäure oder 3 pCt. Stearin zu. Dann sollen selbst gleiche Gewichtstheile Talg und Harz eine brauchbare Toiletseife liefern.

James Alfred Kendall in London. Herstellung von Dinitrobenzol aus Leuchtgas. (D. P. 17876 vom 18. Juni 1881.) Benzolreiches Leuchtgas wird durch eine Mischung von 1 Theil Salpetersäure in 5 Theilen Schwefelsäure geleitet. Bei Gewinnung von Mononitrobenzol geht ein grosser Theil desselben mit dem Gas dampfförmig weiter. Das nitrobenzolhaltige Gas wird deshalb auch durch obige Mischung geleitet.

Actiengesellschaft Farbwerke, vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst. Neuerungen bei Herstellung von künstlichem Alizarin. (D. P. 17627 vom 14. Mai 1881.) Beim Schmelzen der Anthrachinonsulfosäuren mit Alkali wird Kalk (Baryt, Strontian, Magnesia) zugesetzt oder Chlorcalcium, oder es werden die Erdalkalisalze der Sulfosäuren verwendet. Man erhält dann die Calciumverbindung des Alizarins, von welcher die alkalischen Laugen durch Filtration getrennt werden. Dieselben werden eingedampft, auskrystallisirte Salze entfernt, organische Substanzen durch Einblasen von Luft oder Schmelzen mit Salpeter zerstört, und es wird auf diese Weise wieder reines Aetznatron erhalten. Die Alizarinlacke werden direkt mit Säuren behandelt, oder erst mit Alkalien, zur Entfernung von Verunreinigungen, und dann wird das Alkalisalz mit Säure zersetzt.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung von Vannillin. (D. P. 18016 vom 20. September 1881.) Metaamidobenzaldehyd wird diazotirt. Durch Zersetzen der Diazoverbindung erhält man Metaoxybenzaldehyd

$$C_6H_4 . mOH . COH.$$

Der Aldehyd wird nitrirt und dann methylirt, oder erst methylirt und dann nitrirt. Es bildet sich Paranitrometamethoxylbenzaldehyd $C_6H_3 \begin{cases} pNO_2 \\ mOCH_3 \\ COH \end{cases}$. Dieser Nitroaldehyd wird reducirt, der Amidoaldehyd in die Diazoverbindung umgewandelt und diese mit Wasser zersetzt, so dass dann Vannillin entsteht:

$$C_6H_3 \begin{cases} pOH \\ mOCH_3 \\ COH \end{cases} .$$

Franz Soxhlet in München. Neuerungen in der Raffination und Darstellung von wasserfreiem Stärkezucker. (D. P. vom 11. October 1881.) Farblose Stärkezuckerlösung wird im Vacuum soweit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe kaum knetbar ist, und dann mit 10—25 Gewichtstheilen heissem Methylalkohol versetzt. Der Syrup wird in verschliessbare konische Formen gefüllt. Nach 2—3 Tagen ist die Krystallisation beendet. Das Flüssige wird abgesaugt. Um dichten und festen Zucker zu erzeugen, wird die poröse Masse mit einem Gemisch von 100 Theilen concentrirtem Syrup und 80—100 Theilen Methylalkohol versetzt. Die Krystallisation erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur. Das Flüssige wird abgesaugt und die Brode werden mit Methylalkohol gedeckt. Um den in den Broden noch enthaltenen Alkohol zu entfernen, kommen dieselben in eine Vacuumpfanne, wo sie anfangs auf 30° und zuletzt auf 50—60° erwärmt werden.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

W. Gundermann in Heilbronn. Neuerungen an dem Verfahren zur Zuckergewinnung aus alkoholischen Lösungen von Melasse und Syrup. (D. P. 17919 vom 13. März 1881.) Die Melasse wird mit dem 1½ bis 2fachen Quantum Spiritus verdünnt. Der Mischung werden 3 bis 6 Procent einer concentrirten Chlorcalciumlösung zugesetzt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, die Lösung durch Einleiten von Kohlensäuregas entkalkt. Um eine Lösung des Carbonats durch überschüssige Kohlensäure zu verhüten, wird mit dem Chlorcalcium auch etwas Aetzkalk, 0.5 bis 2 Procent, zugesetzt. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung im Vacuum krystallisiren vor Ausscheidung des Zuckers grosse Mengen Chlorkalium und Chlornatrium aus.

Jean Thom. Monneins in Girond. Schnellgerbverfahren. (D. P. 17829 vom 22. Juni 1881.) Den Gerbmaterialien wird Weinsäure oder Weinstein zugesetzt.

Moriz Salom. Hurwitz in Berlin. Herstellung von künstlichem Leder aus vegetabilischen und animalischen Faserstoffen. (D. P. 17677 vom 7. August 1881.) Die vorher gefärbten Stoffe werden zu filzartigen Tafeln verarbeitet und dann mit einer syrupdicken Mischung aus Leinsamen, Blut, Glycerin und Wasser imprägnirt. Nach dem Trocknen werden die Tafeln gepresst und können noch einen wasserdichten Anstrich erhalten.

U. H. Hillmann in New-York. Fabrikation von Albumin. (Engl. P. 3930 vom 10. September 1881.) Das Albumin wird aus Fischrogen gewonnen. Derselbe wird mit Wasser übergossen, um das Eiweiss aufzulösen. Die Lösung wird im Vacuum eingedampft unter Zusatz von etwas Salicylsäure.

Pilon Frère & Co. in Paris. Verkohlen und Destilliren von Knochen. (Engl. P. 3232 vom 23. Juli 1881.) Die Erhitzung der Knochen wird in Apparaten vorgenommen, welche eine periodische Entladung gestatten, und welche successive einer allmäligen Erhitzung und Abkühlung ausgesetzt werden. Der Apparat besteht aus verticalen Retorten, welche am oberen Ende gefüllt werden und mit Vorrichtungen zur Ableitung der Wärme versehen sind.

Baudet in Anzin. Mittel zur Verhütung von Kesselsteinbildung. (D. P. 17388 vom 2. September 1881.) Dem Wasser wird ein Gemisch von 15 Theilen Natriumthiosulfat, 10 Theilen Regenwasser und 10 Theilen Glycerin zugesetzt. Die Löslichkeit des Gyps soll durch das Thiosulfat erhöht werden und infolge dessen die Carbonate und Phosphate im Wasser sich pulverförmig ausscheiden, während die übrigen incrustirenden Stoffe mit dem Glycerin eine gelatinartige Masse bilden, die sich leicht von den Kesselwänden entfernen lässt.

Armand Boyreau in La Rochelle. Mittel zur Vertreibung der Reblaus. (D. P. 17886 vom 29. October 1881.) 15 phosphorsaures Natrium, 5 phosphorsaures Ammoniak, 20 Salmiak, 15 schwefelsaures Kalium, 25 Soda, 30 Schwefelblumen, 890 Eisenvitriol. — Das Mittel wird mit dem Erdboden vermengt.

Keiser und Schmidt in Berlin. Neuerung an den Vorrichtungen zum Füllen und Verschliessen galvanischer Elemente. (D. P. 17207 vom 28. Juli 1881.) Soweit die Zinkelektrode in die Erregungsflüssigkeit taucht, ist sie, wie gewöhnlich, von plattenförmiger Gestalt; oben dagegen ist sie cylinderförmig gestaltet. Der Cylinder geht durch den Deckel des Elementgefässes und ist mit einem Ventil geschlossen, welches die entstandenen Gase entweichen lässt.

Berichtigungen:

Jahrgang XV, No. 2, S. 121, Z. 18 v. u. lies: »Thioäther« statt »Thiosäther«.
» » » » » 122, » 1 v. u. lies: »rechtfertigo« statt »rechtfertigen«.
» » » » » 123, » 16 v. o. ist hinter »verwandelt«: »wird« zu setzen.
» » » » » 124, » 1 v. o. lies: »sowie« statt »worin«.
» » » » » 125, » 1 v. o. lies: »Er« statt »Sie«.
» » » » » 157, » 12 v. o. lies: »mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss« statt »in ein mit Wasser gefülltes Gefäss«.
» » » » » 159, » 6 v. u. lies: »im Weine« statt »im Weingeist«.
» » » » » 255, » 11 v. u. lies: »Säure« statt »Sie«.
» » » 3, » 358, » 3 v. u. lies: »Mesityloxyd« statt »Mesitylchlorid«.
» » » 5, » 596, » 10 v. o. lies: »Feilspänen von Blei, Wismuth« statt »Feilspänen von Wismuth«.
» » » » » 596, » 4 und 7 v. u. und S. 597, Z. 3 v. o. lies: »Rouma« statt» Romna«.
» » » » » 620, » 19 v. o. lies: »Calciumsalz« statt »Kaliumsalz«.
» » » » » 620, » 21 v. o. lies: »Calcium« statt »Kalium«.
» » » » » 623, » 2 v. o. lies: »Baryumcarbonat« statt »Natriumcarbonat«.
» » » » » 626, » 2 v. u. lies: »Diftalid« statt »Dilactid«.
» » » » » 640, » 4 und 9 v. o. lies: »die neutralen aromatischen Phosphorsäureäther« statt »die aromatischen Phosphorsäureäther«
» » » » » 640, » 15 v. o. lies: »aus β-Naphtol resp. Parakresol« statt »β-Naphtol resp. Parakresol«.
» » » » » 700, » 19 v. o. lies: »3 Th. Schwefelsäure mit 1 Th. Wasser« statt »3 Th. Schwefelsäure mit 4 Th. Wasser«.
» » » 6, » 902 lies: »Emodin« statt »Eucodin«.

Nächste Sitzung: Montag, 8. Mai 1882 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 8. Mai 1882.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

G. Bémont, Paris;
Severin Wleugel, Strassburg i./E.;
Peter Wyatt Squire, London;
Ivan Levinstein, Manchester.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Otto Schnitzlein, Physiolog. Institut, Erlangen (durch J. Rosenthal und Th. Weyl);
Th. Benas, Münzstr. 23, Berlin (durch S. Gabriel und Hans Müller);
Ernst Schultz, Bruno Frost, Moritz Weinig, } Chem. Institut, Strassburg (durch R. Fittig und L. Wolff);
Emil Friedländer, Alexander Matschek, Rudolf Heim, Alexander Martini, } Univers.-Laboratorium, Zürich (durch V. Merz und A. Calm).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

889. Paternò, E. e P. Spica. Ricerche sulla genesi delle ptomaine. Roma 1882. Sep.-Abdr. (Verf.)
1309. Spica, Pietro. Analisi dell' acqua del Lago di Derkos. Sep.-Abdr. (Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: H. Landolt.

Mittheilungen.

213. Arno Behr: Ueber wasserfreie Krystallisation des Traubenzuckers aus wässriger Lösung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Scheibler.)

Krystallisirter wasserfreier Traubenzucker ist bisher nur aus alkoholischen Lösungen erhalten worden. Er wurde gewöhnlich durch Umkrystallisiren aus einer Lösung in nahezu absolutem Aethylalkohol, worin er jedoch sehr wenig löslich ist, dargestellt, bis F. Soxhlet[1]) zeigte, dass Methylalkohol ein weit besseres Lösungsmittel dafür ist, woraus der wasserfreie Zucker in grösserer Menge und in besser ausgebildeten Krystallen krystallisirt. Eine Angabe, dass wasserfreier Traubenzucker auch aus einer wässrigen Lösung krystallisiren könne, habe ich bisher nirgends gefunden. Stohmann hat jedoch in Muspratt's Chemie[2]) gelegentlich die Vermuthung ausgesprochen, dass Anthon's sogenannter hart krystallisirter Traubenzucker[3]) mit einem Wassergehalt von 4.74 pCt. wahrscheinlich ein Gemenge von wasserfreiem und gewönlichem Traubenzucker gewesen sei.

Ich habe gefunden, dass in der That Traubenzucker unter gewissen Umständen aus einer wässrigen Lösung als Anhydrid krystallisirt. Man weiss, dass man das Erstarren von wässrigen Traubenzuckerlösungen sehr beschleunigen kann, wenn man die Krystallisation durch das Hineinbringen kleiner Mengen krystallisirten Hydrats einleitet. Ich legte mir die Frage vor, was geschehen würde, wenn ich krystallisirten wasserfreien Traubenzucker in die concentrirte Lösung gewöhnlichen Traubenzuckers einrührte. Der Versuch versprach nicht viel Erfolg; ich erwartete vielmehr, dass sich die eingeführten Krystalle des Anhydrids innerhalb der wässrigen Lösung in Hydrat verwandeln würden. Ich war daher nicht wenig überrascht, als ich am nächsten Morgen die Masse mit einer Krystallisation erfüllt sah, die sich von der gewöhnlichen des Hydrats schon im Ausseren augenfällig unterschied. Der Syrup liess sich von den Krystallen leicht in einer Centrifuge trennen. Die Krystalle selbst wurden durch Waschen mit Methylalkohol weiter gereinigt und erwiesen sich dann nach Schmelzpunkt, Krystallform und Wassergehalt als Anhydrid. Die Lösung hatte ungefähr 18 pCt. Wasser und auf 100 Theile Trockensubstanz 87.5 Theile Traubenzucker enthalten. Es zeigte sich bald, dass sowohl die Reinheit als die Concentration der Masse innerhalb ziemlich

[1]) Journal für pr. Chemie, 21, 227.
[2]) Dritte Auflage, VI, 2077.
[3]) Dingler's polyt. Journal, 151, 214.

weiter Grenzen schwanken kann. Abgeschleuderte Syrupe haben Wassergehalte von 24 bis 26 Procent gezeigt. In verhältnissmässig so dünnen Lösungen war also noch eine Krystallisation des Anhydrids möglich gewesen. Eine gute Concentration ist die auf einen Wassergehalt von 12 bis 15 Procent. Je reiner die Masse ist, desto rascher geht die Krystallisation von Statten; die Reinheit sollte aber nicht unter 85 fallen. Die Krystallisation findet am besten bei etwas erhöhter Temperatur statt. Ich habe die Temperatur des Raumes, in welchem in der hiesigen Zuckerraffinerie die Krystallisation der Nachprodukte stattfindet und welche 30 bis 35° C. beträgt, auch für diese Krystallisation des Traubenzuckers sehr passend gefunden.

Im Verfolg meiner Versuche stellte sich die merkwürdige Thatsache heraus, dass um überhaupt Krystalle von wasserfreiem Traubenzucker aus wässriger Lösung zu erhalten, es gar nicht einmal nothwendig ist, durch fertige Krystalle den Anstoss zu dieser Krystallisation zu geben. Es ist vielmehr für concentrirte Lösungen und bei etwas erhöhter Temperatur die Krystallisation des Anhydrids das normale Verhalten. Dasselbe tritt nicht so klar hervor in unreinen Lösungen; Lösungen aber von einer Reinheit von 97 bis 98 erstarren über Nacht zu einer harten Masse, die nach dem Abschleudern des Syrups das Aussehn von Hutzucker darbietet. Um jedoch eine möglichst gleichmässige Krystallisation zu erzielen, ist es stets rathsam, Krystallpulver, wovon eine minimale Menge genügt, der Lösung einzuverleiben.

Diese Thatsachen haben eine gewisse Bedeutung für die Technik des Traubenzuckers. Es hat nicht an Vorschlägen und Versuchen gefehlt, aus dem unreinen Traubenzucker, wie er durch Einwirkung starker Säuren auf Stärke gewonnen wird, durch Raffinationsprocesse ein reineres und höherwerthiges Produkt darzustellen. Die älteren Versuche haben sich alle mit der Reinigung des aus wässeriger Lösung erhaltenen Hydrats beschäftigt; neuerdings hat Soxhlet ein Raffinationsverfahren mittelst Methyl- oder Aethylalkohol in Vorschlag gebracht. Versucht man es, das Hydrat durch Pressen oder Centrifugiren zu reinigen, so stösst man auf grosse Schwierigkeiten. Die sehr kleinen und blättrigen Krystalle des Hydrats halten den verunreinigenden Syrup ungemein hartnäckig fest und ein Verarbeiten hoch concentrirter Lösungen ist überhaupt unmöglich. Die Krystallisation des wasserfreien Traubenzuckers dagegen ist mehr ähnlich derjenigen des Rohrzuckers. Die säulenförmigen Krystalle haben mehr Körper im Verhältniss zu ihrer Oberfläche; sie legen sich nicht so fest an einander und entlassen den Syrup leicht unter dem Einfluss der Centrifugalkraft. Man kann mit sehr concentrirten Lösungen arbeiten und erhält deshalb verhältnissmässig hohe Ausbeuten. Ich habe mit Erfolg verschiedene bei der Raffination des Rohrzuckers gebräuchliche Maschinen für die Raffination des Traubenzuckeranhydrids anwenden können. Auch das

Produkt nähert sich in vielen seiner Eigenschaften dem Rohrzucker und kann denselben in manchen Anwendungen gewiss ersetzen. Seine Süssigkeit verhält sich zu der des Rohrzuckers ungefähr wie 1 zu $1^9/_3$.

Jersey City. N. J. F. O. Matthiessen und Wiechers,
Zuckerraffinerie.

214. G. Vortmann: Zur Bestimmung des Chlors neben Brom und Jod.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Im letzten Heft dieser Berichte veröffentlichen die HHrn. C. L. Müller und G. Kircher[1]) einige Versuche über das Verhalten von Hyperoxyden gegen Chloride, Bromide und Jodide bei Gegenwart von freier Essigsäure und auf Grund derselben behaupten sie, dass meine vor zwei Jahren[2]) angegebene Methode zur Trennung des Chlors von Brom und Jod ungeeignet sei. Im Maiheft der Wiener »Monatshefte« wird die ausführliche Beschreibung meiner Trennungsmethode erscheinen, meine heutige Mittheilung bezweckt daher nur aufzuklären, wie die HHrn. Müller und Kircher zu so ganz anderen Resultaten gelangen konnten als ich.

Dass beim Kochen von Chlorkalium, Bleisuperoxyd und Essigsäure merkliche Chlorentwicklung, demnach Verlust an Salzsäure auftritt, wenn die Concentration der Essigsäure über 5 pCt. beträgt, darin stimmen meine Beobachtungen mit denen der genannten zwei Chemiker vollständig überein. Ich habe aber gefunden, dass keine Spur Chlorkalium zerlegt wird, wenn blos 2—3 procentige Essigsäure angewendet und nur auf dem Wasserbade eingedampft wird, selbst dann, wenn das Eindampfen 5—6 mal wiederholt wird, unter welchen Umständen jedoch Jodkalium sehr leicht, Bromkalium zwar schwieriger, aber bei kleinen Mengen doch schon nach 2—3 maligem Eindampfen vollständig zerlegt wird. Genau dasselbe gilt von der Einwirkung von Manganhyperoxyd und Essigsäure auf Bromkalium; während 2—3 procentige Essigsäure die Zerlegung von Jodkalium durch Manganhyperoxyd sehr leicht, schon bei 1—2 maligem Abdampfen herbeiführt, wirkt dieselbe auf Bromkalium nicht im Geringsten ein und muss eine 10 procentige Essigsäure angewendet werden, um Spuren von Brom in Freiheit zu setzen. Die zahlreichen Beleganalysen, die ich in meiner ausführlichen Mittheilung veröffentlichen werde, dürften wohl darthun, dass meine Methode zur Trennung von Chlor, Brom und Jod nicht nur genau, sondern in vielen Fällen auch sehr bequem ist.

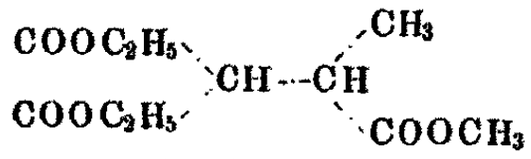
[1]) Diese Berichte XV, 812.
[2]) Diese Berichte XIII, 325.

215. C. A. Bischoff und A. Emmert: Ueber drei- und fünfbasische Säuren der Fettsäurereihe.

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

Zur Ergänzung des von dem einen[1]) von uns über β-Methyläthenyltricarbonsäure Mitgetheilten haben wir noch Folgendes nachzutragen:

Die Darstellung der Säure gelingt ebenfalls mit sehr befriedigender Ausbeute, wenn man den aus β-Chlorpropionsäuremethylester und Natriummalonsäureester erhaltenen Körper von der Zusammensetzung



mit concentrirter, wässriger Kalilösung verseift. Dieser Monomethyldiäthylester der dreibasischen Säure siedet ohne wesentliche Zersetzung bei 268° und ähnelt in seinen sonstigen Eigenschaften dem früher beschriebenen Triäthylester ungemein. Das specifische Gewicht beträgt 1.079 bei 17° C. gegen Wasser von 4° C. Die Analyse ergab 7.1 pCt. Wasserstoff; 5.4 pCt. Kohlenstoff; verlangt sind 7.3 resp. 53.7 pCt.

Ueber die Einwirkung des Broms auf die Propenyltricarbonsäure ist früher schon berichtet worden. Es war gelungen, eine Monobrombrenzweinsäure $C_5H_7BrO_4$ vom Schmelzpunkt 203° und eine Bromcrotonsäure $C_4H_5BrO_2$ vom Schmelzpunkt 108° zu isoliren.

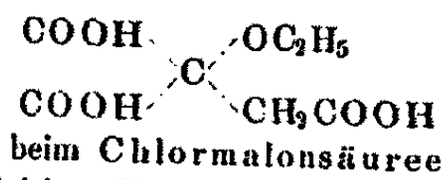
Neuerdings wurde nun noch eine Bibrombrenzweinsäure $C_5H_6Br_2O_4$ erhalten, welche bei 127—128° schmolz. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab: 2.2 pCt. Wasserstoff, 20.9 pCt. Kohlenstoff, 54.9 pCt. Brom, während die angegebene Formel verlangt: 2.1 pCt. Wasserstoff, 20.7 pCt. Kohlenstoff und 55.2 pCt. Brom.

Diese Säure, welche mit keiner der seither bekannten Bibrombrenzweinsäuren identisch zu sein scheint, ist in Wasser leicht löslich und giebt mit Bleiacetat sofort einen weissen Niederschlag. Mit Silbernitrat und Salpetersäure erwärmt, scheidet sie das Brom als Bromsilber ab. Nach dem Schmelzen erstarrt die Säure sofort, wenn sie nicht über den Schmelzpunkt erhitzt wird. Schon bei 130° treten im Capillarröhrchen Gasbläschen auf und bei 150° ist alles verschwunden. Im Verbrennungsrohr trat neben öligen Massen, die aus dem Schiffchen destillirten, auch ein weisses, krystallinisches

[1]) C. A. Bischoff und M. Guthzeit: diese Berichte XIV, 614.

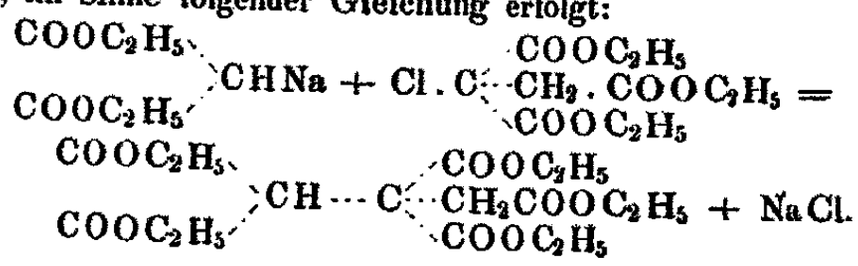
Sublimat auf. Die Zersetzungsprodukte der Säure, die beim Destilliren und beim Behandeln mit basischen Hydraten entstehen, konnten bisher nicht isolirt werden. Auch der mehrfach angestellte Versuch, sie in die oben erwähnte sehr leicht zu isolirende Monobromcrotonsäure überzuführen, ist nicht gelungen.

Ueber die Verseifungsprodukte des Monochloräthenylcarbonsäureesters wurde früher [1]) berichtet. Beim Kochen des Esters mit Salzsäure war Fumarsäure, beim Behandeln mit wässriger Kalilösung in der Wärme äpfelsaures Salz erhalten worden. Neuerdings ist es gelungen, durch Stehenlassen des Esters mit einer 20procentigen alkoholischen Kalilösung in der Kälte Salze der Aethoxyäthenyltricarbonsäure zu bekommen, von denen namentlich das schwer lösliche Baryumsalz bei der Analyse befriedigende Zahlen ergab. Dieser Austausch des Chloratoms gegen die Gruppe $-OC_2H_5$:



findet bekanntlich [2]) beim Chlormalonsäureester nicht statt; wir benutzten nun die leichte Beweglichkeit des Chloratoms zur Darstellung von Derivaten einer fünfbasischen Säure der Fettreihe, die wir Propargylpentacarbonsäure nennen wollen, da ihr die Formel $C_3H_3(COOH)_5$ zuzuerkennen wäre.

Der Pentaäthylester dieser Säure entsteht leicht, wenn man auf einander ein Gemisch von 2.3 g Natrium, 50 g absolutem Alkohol, 27 g Chloräthenyltricarbonsäureester in der Kälte einwirken lässt. Sofort scheidet sich Kochsalz aus, die Masse erwärmt sich bedeutend und nach 24 Stunden zeigt die neutrale Reaktion des Gemisches die Vollendung der Umsetzung an. Letztere war, wie sich später herausstellte, im Sinne folgender Gleichung erfolgt:



Der neue Ester wurde durch Waschen mit Wasser vom Kochsalz befreit und, da er nicht krystallisirte, der Destillation unterworfen. Die Temperatur stieg rasch von 200° auf 300°; von da bis 330° destillirte unter bedeutender Kohlensäureentwickelung ein farbloses Oel, welches nach dem Erkalten zwar sehr schwer beweglich wurde, aber

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2163.
[2]) Diese Berichte XV, 605.

bis jetzt nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Die Analysen ergaben den Kohlenstoffgehalt in der Fraktion 320—325° (bei dieser Temperatur war das Thermometer langsamer gestiegen) um 1° zu gering. Durch Destilliren unter vermindertem Druck wurde der Ester dagegen rein erhalten: gefunden 6.8 pCt. Wasserstoff, 53.2 pCt. Kohlenstoff; verlangt 7.0 pCt. Wasserstoff, 53.5 pCt. Kohlenstoff.

Dieser Propargylpentacarbonsäureester ging bei 188 mm zwischen 275° und 280° über. Im Destillationsgefäss fand Bräunung und Abscheidung von wenig Schmiere statt. Die Untersuchung der Verseifungsprodukte des Esters ist im Gange.

Durch Einwirkung von 2 Molekülen Natriumäthylat und 2 Molekülen Monochloressigester auf Malonsäureester hatte der eine von uns früher [1]) eine vierbasische Säure erhalten. Es wurde nun versucht eine analoge Reaktion beim Monochlormalonsäureester herbeizuführen und so durch Kombination von 3 Molekülen Malonsäureester zu einer sechsbasischen Säure zu gelangen. Dieser Versuch war jedoch ohne Erfolg. Durch keines der anwendbaren Mittel war aus dem Reaktionsgemisch ein anderer Körper als der primär gebildete Acetylentetracarbonsäureester zu isoliren. Derselbe scheint die beiden Wasserstoffatome sehr fest gebunden zu haben und überhaupt gewissen Reagenzien gegenüber enorm beständig zu sein — so bei Einwirkung der Halogene Chlor und Brom, des Phosphorpentachlorids, des Natriumäthylats, worüber schon früher M. Conrad und der eine von uns Versuche angestellt haben, die demnächst in den Annalen veröffentlicht werden sollen.

Würzburg, Universitätslaboratorium.

---

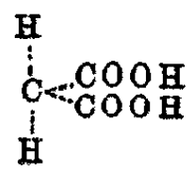
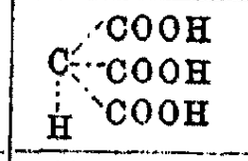
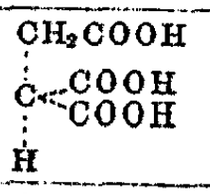
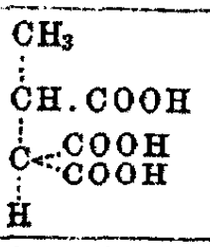
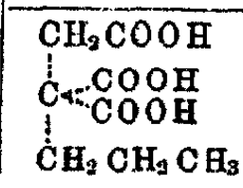
216. C. A. Bischoff: Uebersicht der aus Malonsäureester nach der Conrad'schen Methode erhaltenen mehrbasischen Säuren der Fettreihe.

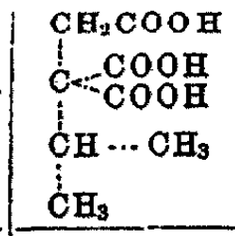
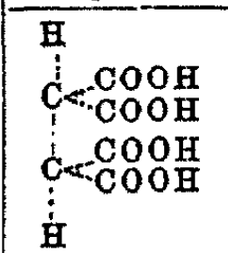
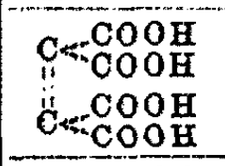
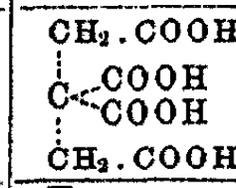
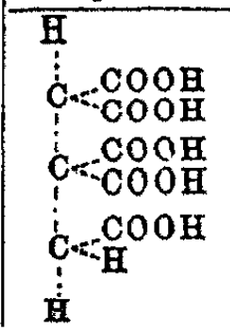
(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die folgende Zusammenstellung ist ohne weiteres verständlich; die Litteraturangaben beziehen sich nur auf diese Berichte; die ausführliche Beschreibung der angeführten Verbindung, ihrer Derivate und Zersetzungen erscheint demnächst in den Annalen. Einige Angaben, die noch nicht veröffentlicht waren, verdanke ich freundlicher, persönlicher Mittheilung meines Freundes Conrad.

---

[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte XIII, 2164.

No.	Name und Formel der Säure		Fp. der Säure	Neutraler Aethylester Sp. u. Fp.	Zersetzt sich in 1 Molekül CO_2 und	Sp. oder Fp.	Beschrieben *»in diesen Berichten«* von
1.	Malonsäure		132°	196°	Essigsäure	118°	—
2.	Methenyltricarbonsäure (Formyltricarbonsäure)		—	257°, bei 90 mm 144°	Malonsäure	Fp. 132°	M. Conrad, XII, 752, 1236.
3.	Aethenyltricarbonsäure		159°	278°, bei 90 mm 172°	Bernsteinsäure	Fp. 180°	C. Full, XII, 752; C. A. Bischoff, XIII, 2163.
4.	β-Methyläthenyltricarbonsäure (Propenyltricarbonsäure)		146°	270°, bei 90 mm 178°	Brenzweinsäure	Fp. 112°	C. A. Bischoff, XIII, 2165; C. A. Bischoff und M. Guthzeit, XIV, 614.
5.	α-Propyläthenyltricarbonsäure		148°	280°	Propylbernsteinsäure	Fp. 91°	G. Waltz, XV, 608.

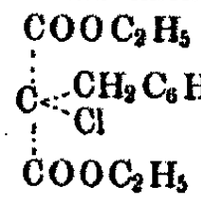
6.	α-Isopropyläthenyltricarbonsäure		—	—	Isopropylbernsteinsäure	Fp. 114°	G. Waltz, XV, 609.
7.	Acetylentetracarbonsäure		—	305° Fp. 75°	Aethenyltricarbonsäure	Fp. 159°	M. Conrad und C. A. Bischoff, XIII, 601; M. Conrad, XIV, 618.
8.	Dicarbontetracarbonsäure		Syrup der sich bei 60° zersetzt.	328°, bei 90 mm 210° Fp. 57°	—	—	M. Conrad und M. Guthzeit, XIII, 2161; XIV, 619.
9.	Isallylentetracarbonsäure		151°	295°, bei 90 mm 200°	Tricarballylsäure	Fp. 158°	C. A. Bischoff, XIII, 2163.
10.	Propargylpentacarbonsäure		—	323°, bei 190 mm 275–280°	—	—	C. A. Bischoff und A. Emmert, XV [1].

[1]) Siehe vorige Abhandlung.

217. C. A. Bischoff und A. Emmert: Ueber Benzylchlormalonsäureester.

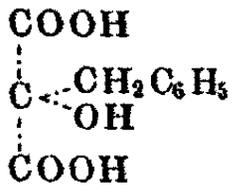
(Eingegangen am 3. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Darstellung des Benzylchlormalonsäureesters ist von M. Conrad [1]) beschrieben worden. Derselbe Forscher hat die Ersetzung des Chloratoms durch die Hydroxylgruppe und die Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure durchgeführt und nach den am angegebenen Ort beschriebenen Methoden aus

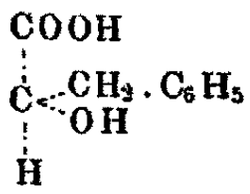


erhalten:

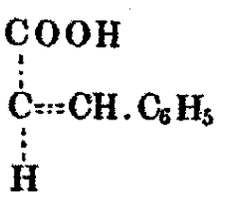
I. Benzyltartronsäure



II. Phenylmilchsäure



III. Zimmtsäure.



Wegen der nahen Beziehungen der Derivate des Benzylchlormalonsäureesters zum Tyrosin wurde zunächst die Einwirkung von Ammoniak auf denselben studirt.

Der eine [2]) von uns hat früher gemeinschaftlich mit M. Conrad durch Behandeln des Chlormalonsäureesters mit Ammoniak in der Kälte das Chlormalonylamid, $CH.Cl.(CONH_2)_2$, dargestellt. Neuerdings ist es dem genannten und M. Guthzeit [3]) auch einmal gelungen, neben anderen Produkten das Amidomalonylamid, $CH(NH_2)=(CONH_2)_2$, durch Erhitzen des gechlorten Amides mit alkoholischem Ammoniak auf höhere Temperatur (130 — 140°) zu erhalten.

Aus dem gechlorten Aethenyltricarbonsäureester stickstoffhaltige Derivate darzustellen, ist uns bisher noch nicht geglückt und waren alle Versuche, auf dem beschriebenen Weg Asparaginsäure zu erhalten, vergeblich.

Auch beim Benzylchlormalonsäureester sind die Reaktionen keine glatt verlaufenden, es verdienen aber vielleicht die folgenden Notizen mitgetheilt zu werden, zumal von einer weiteren Bearbeitung des Gebietes abgesehen wird.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 209, 243.
[2]) C. A. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 209, 231.
[3]) Diese Berichte XV, 607.

Beim Einleiten von Ammoniakgas in den Monochlorbenzylmalonsäureester ist weder eine Absorption, noch eine Ausscheidung fester Substanz zu bemerken.

In der Kälte gesättigte, alkoholische Lösung von Ammoniak wurde mit dem Ester in verschlossenem Gefässe 3 Tage stehen gelassen: es hatte sich nichts ausgeschieden (Chlormalonsäureester verhielt sich anders) [1]).

Ein Theil der Lösung wurde auf dem Wasserbade verdunstet: es hinterblieb ein krystallinischer, farbloser Rückstand, welcher im Exsiccator vollkommen erstarrte. Derselbe ist in Wasser unlöslich, auch enthält er kein Chlorammonium beigemengt. Beim Erwärmen mit Salpetersäure und Silbernitrat wurde das Vorhandensein von Chlor nachgewiesen. In absolutem Alkohol ist die Verbindung löslich und kann durch Verdunsten desselben auf dem Wasserbade wieder in festem Zustande erhalten werden. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol wurde der Schmelzpunkt bei 74° C. gefunden.

Da jedoch die Masse schon vorher erweichte und auch sehr leicht an der Luft klebrig wurde, krystallisirten wir noch einmal nach dem Abpressen zwischen Papier und Alkohol um und erhielten so weisse, zu Warzen vereinigte Krystallnadeln, die unter vorherigem Erweichen gegen 80° schmolzen, bei 180° sich bräunten, während bei 210—220° Zersetzung des Oeles eintrat. Nach dem Chlorgehalt der Verbindung

lag das Monochlorbenzylmalonylamid, $CONH_2 \cdot CCl \cdot C_7H_7 \cdot CONH_2$, vor.

Gefunden 15.7 pCt., berechnet 15.7 pCt. Chlor.

Die Stickstoffbestimmungen blieben um 1 pCt. unter der geforderten Zahl. Gleichwohl ist es keinem Zweifel unterworfen, dass wirklich die genannte Verbindung vorlag. Durch Abdampfen mit Salzsäure ein krystallinisches Salz zu erhalten, ist uns nicht gelungen.

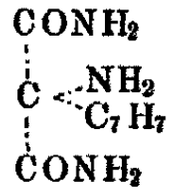
Beim Behandeln der Mischung von Chlorbenzylmalonsäureester und alkoholischem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff wurde sofort Salmiak in grossen Krystallen abgeschieden. Die alkoholische Lösung gab nach dem Eindampfen einen in Aether leicht löslichen Syrup, der in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee halbfest wurde. Nach dem Trocknen im Vacuum hinterbleibt eine weisse, körnige, krystallinische Masse von höchst unangenehmem Geruch, welche kein Chlor enthielt. Dagegen wurde der Gehalt an

[1]) Ann. Chem. Pharm. 209, 230

Stickstoff, welcher sich beim Glühen mit Natronkalk als Ammoniak entwickelte, und der Gehalt an Schwefel durch die Salpeter-Pottasche-Schmelze nachgewiesen.

Die Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf den gechlorten Benzylmalonsäureester bei höherer Temperatur hat bisher kein der Analyse unterwerfbares Präparat ergeben. Nach 6stündigem Erhitzen auf 100° war noch keine Ausscheidung von Salmiak in dem geschlossenen Rohre bemerkbar. Das Mengenverhältniss war immer so gewählt, dass auf 1 Gewichtstheil Ester das 12fache von dem in der Kälte mit Ammoniakgas gesättigten, absoluten Alkohol kam.

Nach 8stündigem Erhitzen auf 150° hatte sich die farblose Mischung schwachroth gefärbt, auch war die Ausscheidung von Krystallen bemerkbar. Da sich die Menge derselben beim weiteren Erhitzen nicht zu vermehren schien, wurde die Röhre geöffnet. Druck war keiner vorhanden. Die stark nach Ammoniak riechende, rothgefärbte Lösung wurde abfiltrirt, der krystallinische Rückstand mit Wasser gelöst und als Chlorammonium erkannt. Demnach gelingt es bei hoher Temperatur, das Chloratom durch Ammoniak zu eliminiren und höchst wahrscheinlich durch den Amidrest zu ersetzen, was im einfachsten Falle das Amidobenzylmalonylamid,



ergeben würde. Es ist uns jedoch nicht gelungen, unter den Reaktionsprodukten diesen Körper oder Salze desselben zu isoliren.

Würzburg, Universitätslaboratorium.

---

218. K. Heumann und P. Köchlin: Bildung von Säurechloriden mittelst Chlorsulfosäure.

(Eingegangen am 4. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn Chlorsulfosäure, $ClSO_3H$, mit Wasser zusammentrifft, wird Schwefelsäure und Chlorwasserstoff gebildet und es tritt also Chlor an die Stelle der im Wassermolekül anzunehmenden Hydroxylgruppe. Diese von Säurechloriden regelmässig bewirkte Reaktion liess erwarten, dass Chlorsulfosäure fähig ist auch in anderen Verbindungen Hydroxyl- resp. OK-Gruppen durch Chlor zu ersetzen und z. B. Wirkungen hervorzubringen, welche denjenigen des Phosphorpentachlorids analog sind. Es gelang in der That derartige Reaktionen zu verwirklichen.

Chromylchlorid, CrO_2Cl_2, wird gewöhnlich durch Destillation eines innigen Gemenges aus Kaliumbichromat und Kochsalz mit rauchender Schwefelsäure dargestellt; da nun letztere in Berührung mit Kochsalz sofort Chlorsulfosäure erzeugen muss (aus Chlorwasserstoff und rauchender Schwefelsäure wird dieselbe bekanntlich dargestellt), so liess sich voraussagen, dass Chlorsulfosäure und Chromate direkt Chromylchlorid liefern würden. Wirklich veranlasst ein Tropfen Chlorsulfosäure, auf Kaliumbichromat, Bleichromat oder Chromsäureanhydrid gebracht, sofort heftige Entwicklung der charakteristischen rothen Dämpfe des Chromylchlorids.

Bei Anwendung etwas grösserer Materialmengen war es leicht das Chromylchlorid durch Destillation zu isoliren, aber stets blieb ein bedeutender Theil des Chroms in Form einer grünlichen Masse in der Retorte zurück. Die Identität des schon durch Farbe und Dampfbildung als Chromylchlorid charakterisirten Produktes wurde durch den Siedepunkt 117° und die bei der Zersetzung durch Wasser gebildeten Reaktionsprodukte festgestellt. Da bei Anwendung von Kaliumbichromat entsprechend der Gleichung $K_2Cr_2O_7 + 4ClSO_3H = 2CrO_2Cl_2 + 2KHSO_4 + H_2S_2O_7$ die Bildung von Pyroschwefelsäure zu erwarten war, welche vielleicht nachtheilig auf die Ausbeute an Chromylchlorid gewirkt haben konnte, so wurde normales Kaliumchromat und die der Gleichung $K_2CrO_4 + 2ClSO_3H = CrO_2Cl_2 + 2KHSO_4$ entsprechende Menge an Chlorsulfosäure angewandt, doch ergab sich auch hier, dass ein beträchtlicher Theil des Chroms als grünlichweisse, in Wasser unlösliche Masse in der Retorte zurückblieb. Ein direkter Versuch zeigte nun, dass Chromylchlorid mit Chlorsulfosäure zusammengebracht alsbald Zersetzung erleidet und eine in Wasser unlösliche Chromverbindung liefert. Dass bei der Einwirkung von Chlorsulfosäure auf Chromate keine bessere Ausbeute an Chromylchlorid erzielt werden konnte, findet hierin wohl seine Begründung. Sehen wir von dieser weiteren Einwirkung der Chlorsulfosäure auf das gebildete Chromylchlorid ab, so lässt sich die Reaktion zwischen Chromaten und Chlorsulfosäure durch die zuletzt erwähnte Gleichung charakterisiren.

Die Bildung des Chromylchlorids aus den erwähnten Substanzen könnte die Ansicht herbeiführen, dass bei der gewöhnlichen Darstellungsweise jener Verbindung aus Kaliumbichromat, Chlornatrium und rauchender Schwefelsäure die Einwirkung der zunächst entstehenden Chlorsulfosäure auf das Bichromat als Ursache für das Auftreten des Chromylchlorids anzusehen sei, doch dürfen wir andererseits nicht übersehen, dass bei jener Reaktion auch gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure statt der rauchenden angewandt werden kann und doch Chromylchloridbildung wahrzunehmen ist, während Chlorsulfosäure zu ihrer Entstehung der rauchenden Schwefelsäure resp. ihres Anhydrids bedarf

Zur Bildung des Chromylchlorids ist folglich das Auftreten von Chlorsulfosäure als Zwischenprodukt nicht unbedingt nöthig und die Wirkung der Schwefelsäure besteht einfach in der Abscheidung von Chromsäureanhydrid einerseits und Chlorwasserstoff andererseits.

Ist diese Auffassung des Processes richtig, so wird trocknes Chromsäureanhydrid in Berührung mit trocknem Chlorwasserstoffgas direkt Chromylchlorid liefern müssen. Da wir in der Literatur keine hierauf bezügliche Nachricht fanden (Henry[1]) wandte gleichzeitig Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel an), wurde der Versuch angestellt und ergab in der That, dass beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff über trocknes Chromsäureanhydrid sich letzteres unter starker Selbsterhitzung verflüssigt und in Chromylchlorid übergeht.

Die uns auch in der organischen Chemie öfters begegnende Thatsache, dass Säureanhydride durch Chlorwasserstoff in Säurechloride übergeführt werden, lässt sich also auch bei Chromsäureanhydrid beobachten.

Die Bildung organischer Säurechloride mittelst Chlorsulfosäure stösst auf einige Schwierigkeiten. Baumstark[2]) erhielt aus Chlorsulfosäure und Essigsäure oder Buttersäure zwar Sulfoderivate aber keine Säurechloride und auch uns gelang es nicht bei Anwendung von entwässertem Natriumacetat die Bildung von Acetylchlorid nachzuweisen, dagegen konnte bei Einwirkung von Chlorsulfosäure (1 Molekül) auf Benzoësäure (1 Molekül) Benzoylchlorid, wenn auch in geringer Menge, gewonnen werden. Das erhaltene Destillat wurde als Benzoylchlorid erkannt, sowohl durch seinen Siedepunkt 199°, als auch durch den Schmelzpunkt 120°, der bei Wasserzusatz aus ihm abgeschiedenen Benzoësäure und demjenigen des mittelst concentrirtem Ammoniak hergestellten Amids (125° Schmp.). Der in der Retorte gebliebene Rückstand lieferte nach der Behandlung mit Wasser, völliger Verjagung der Salzsäure durch Eindampfen und Neutralisiren mit Baryumcarbonat prismatische Krystalle, welche wahrscheinlich das Baryumsalz der Sulfobenzoësäure sind, die nach Oppenheim[3]) beim Zusammentreffen von Benzoylchlorid mit Schwefelsäure gebildet wird. Da im vorliegenden Fall der Gleichung $C_6H_5 . COOH + ClSO_2OH = C_6H_5 . COCl + H_2SO_4$ entsprechend Schwefelsäure entsteht, so ist es erklärlich, warum verhältnissmässig so wenig Benzoylchlorid überdestillirt.

Die Anwendung benzoësauren Natriums statt der Benzoësäure erwies sich jedoch für die Ausbeute an Benzoylchlorid nicht vor-

---

[1]) Diese Berichte X, 2041.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 140, 75.
[3]) Diese Berichte III, 736.

theilhafter, da die geringe Flüssigkeitsmenge die Salzmasse nicht zu durchdringen vermochte, ein Ueberschuss an Chlorsulfosäure musste aber durchaus vermieden werden, weil Benzoylchlorid — wie ein besonderer Versuch ergab — durch Chlorsulfosäure weiter zersetzt wird.

Die Bildung von Säurechloriden mit Hülfe der Chlorsulfosäure wird somit wesentlicht beeinträchtigt durch die nicht gut zu vermeidende sulfirende Wirkung jenes Körpers, dagegen war zu erwarten, dass aromatische Sulfosäuren oder deren Salze weniger jenem Einfluss ausgesetzt seien und daher glätter in ihre Chloride übergeführt würden.

Das Auftreten von Sulfochloriden wurde schon früher bei Behandlung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Chlorsulfosäure beobachtet. Zwar hatte Armstrong[1]) die Bildung von aromatischen Sulfosäuren unter Abspaltung von Chlorwasserstoff als die »normale Reaktion« bezeichnet, welche beim Zusammentreffen der Chlorsulfosäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen stattfindet, und die Leichtigkeit, mit welcher sich Sulfosäuren auf diese Weise erhalten lassen, hat bekanntlich in neuerer Zeit dazu veranlasst, die Chlorsulfosäure zur fabrikmässigen Gewinnung von Sulfoderivaten des Rosanilins und Malachitgrüns anzuwenden, doch fand schon Knapp[2]) im Jahre 1869, dass bei Einwirkung von Chlorsulfosäure auf Benzol ausser Benzolsulfosäure auch Sulfobenzid und Benzolsulfochlorid entsteht und Armstrong beobachtete neuerdings, dass bei Anwendung von Naphtalin neben Sulfosäuren desselben bei höherer Temperatur auch Naphtalinsulfochlorid gebildet werde. Eingehende Versuche zur Aufklärung der beim Zusammentreffen der Chlorsulfosäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen stattfindenden Vorgänge führten die HH. Beckurts und Otto[3]) aus und beobachteten, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül Chlorsulfosäure auf 1 Molekül Toluol Toluolsulfosäure und Toluolsulfochlorid in etwa gleichem Verhältniss gebildet werden, während Sulfotoluid nur in kleiner Menge durch eine Nebenreaktion entsteht.

Bezüglich der Bildung der Hauptprodukte sprachen die Verfasser die Vermuthung aus, es könnte aus Toluol und Chlorsulfosäure neben Toluolsulfosäure vielleicht direkt Toluolsulfochlorid gebildet werden, welches sich dann theilweise mit dem gleichzeitig entstehenden Wasser zu Toluolsulfosäure und Chlorwasserstoff weiter zersetze. Eine Stütze dieser Ansicht wurde in der Thatsache gefunden, dass bei Zusatz von Phosphorpentoxyd, welches als Wasser bindendes Agens wirken musste, eine grössere Menge Toluolsulfochlorid gebildet wird als ohne diesen Zusatz.

---

[1]) Chem. News, 23, 188.
[2]) Zeitschr. f. Chemie 1869, 41.
[3]) Diese Berichte XI, 2061.

Das Auftreten eines Sulfochlorids schien uns nach der erwähnten Beobachtung, dass Säuren durch Chlorsulfosäure in Säurechlorid überführt werden können, auch in noch anderer Weise erklärbar zu sein. Es war nämlich zu erwarten, dass zuerst aromatische Sulfosäuren gebildet und diese weiter in Sulfochlorid verwandelt würden. Die Umwandlung aromatischer Sulfosäuren in Sulfochloride liess sich in der That mittelst Chlorsulfosäure bewerkstelligen.

Fügt man z. B. Chlorsulfosäure im Ueberschuss zu einer Lösung von Benzol in Schwefelsäure und giesst dann das Produkt in Wasser, so scheidet sich sofort Benzolsulfochlorid als Oel ab. Selbstverständlich wird wegen des Nichtentstehens von Wasser die Ausbeute weit besser, wenn trockenes benzolsulfosaures Natrium in Chlorsulfosäure eingetragen und dann die Masse langsam in Wasser gebracht wird.

Die Identität des schon durch seinen Geruch ausgezeichneten Benzolsulfochlorids wurde durch den Siedepunkt 246°, sowie den bei 149° gefundenen Schmelzpunkt des daraus dargestellten Benzolsulfamids festgestellt.

Toluol verhält sich ganz analog. 97 g paratoluolsulfosaures Natrium (1 Molekül) und 58.25 g Chlorsulfosäure (1 Molekül) lieferten beim Mischen und Eintragen in Wasser 35.6 g Toluolsulfochlorid (Schmp. 79°), welches mit Ammoniak das bei 137° schmelzende Paratoluolsulfamid bildete.

Dass die Ausbeute an Sulfochlorid nicht noch gröfser war, erklärt sich wohl dadurch, dass die geringe Flüssigkeitsmenge nicht vermochte die Salzmasse völlig zu durchdringen.

Das Auftreten von Sulfochloriden neben Sulfosäuren beim Zusammentreffen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Chlorsulfosäure erklärt sich nun nicht allein ungezwungen durch diese Reaktion, sondern liess sich auch fast mit Bestimmtheit erwarten, denn selbst bei Anwendung von 1 Molekül Toluol z. B. auf 1 Molekül Chlorsulfosäure ist es wohl nicht zu vermeiden, dass einzelne Moleküle der zunächst entstehenden Toluolsulfosäure mit noch unangegriffener Chlorsulfosäure zusammentreffen und sofort in Toluolsulfochlorid übergeführt werden. Dies wird voraussichtlich in höherem Masse der Fall sein, wenn Chlorsulfosäure im Ueberschuss ist und während die Hrn. Beckurts und Otto bei Anwendung von 1 Molekül $ClSO_3H$ auf 1 Molekül C_7H_8 aus 20 g dieses Kohlenwasserstoffes nur 10.9 g Toluolsulfochlorid (entsprechend 10 g Sulfamid) erhielten, wurden bei einem von uns mit der doppelten Menge Chlorsulfosäure angestellten Versuch aus 20 g Toluol 29.3 g Toluolsulfochlorid (26 g Sulfamid entsprechend) erhalten.

Als Stütze für die Vermuthung, dass beim Zusammentreffen von Toluol mit Chlorsulfosäure direkt Toluolsulfochlorid entstehe, führten die erwähnten Chemiker die Beobachtung an, dass Zusatz von Phos-

phorpentoxyd die Ausbeute an Toluolsulfochlorid vermehrte, aber auch hierfür lässt sich eine Erklärung geben, welche mit der Ansicht, Toluolsulfochlorid sei das secundäre Produkt, im Einklang steht.

Bei der Bildung von Toluolsulfosäure wird entsprechend der Gleichung, $C_7H_8 + ClSO_3H = C_7H_7SO_3H + HCl$, Chlorwasserstoff gebildet; geht nun ein Theil der so entstandenen Toluolsulfosulfosäure durch die Einwirkung der Chlorsulfosäure in Sulfochlorid über, so muss der Gleichung $C_7H_7SO_3H + ClSO_3H = C_7H_7SO_2Cl + H_2SO_4$ zufolge auch Schwefelsäure entstehen. Bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd wird letztere in Pyroschwefelsäure übergeführt, welche mit Chlorwasserstoff sofort Chlorsulfosäure erzeugt. Das zugefügte Phosphorpentoxyd regenerirt also Chlorsulfosäure und die Wirkung ist die nämliche, als wenn gleich anfangs ein Ueberschuss an Chlorsulfosäure angewandt worden wäre. Dass ein solcher Ueberschuss einen grösseren Theil der Toluolsulfosäure in Sulfochlorid überführt, wurde oben nachgewiesen.

Vielleicht könnte erwartet werden, dass im Fall das Sulfochlorid ein secundäres Produkt ist, bei Anwendung von gleich viel Molekülen Toluol und Chlorsulfosäure ein nicht unbedeutender Theil des Toluols unangegriffen bleiben müsste; dass dies der Beobachtung der Hrn. Beckurts und Otto nach nicht der Fall ist, steht aber mit der Ansicht, das Sulfochlorid sei ein secundäres Produkt, nicht im Widerspruch, da bei der Erzeugung des Toluolsulfochlorids der zuletzt erwähnten Gleichung nach auch gleichzeitig Schwefelsäure entsteht, welche das übrige Toluol in Sulfosäure überführen wird.

Es ist indess sehr wohl denkbar, dass Sulfochloride auch durch direkte Reaktion zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Chlorsulfosäure entstehen können, wenn auch in vielen Fällen, insbesondere bei einem Ueberschuss an Chlorsulfosäure, die Sulfochloride als Produkte der weiteren Einwirkung jenes Reagenzes auf die zuerst entstehenden aromatischen Sulfosäuren anzusehen sind.

Zürich, Chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums.

---

219. Heinrich v. Niederhäusern: Ueber die Entstehungsverhältnisse einiger aromatischer Aether.

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

Untersuchungen von Merz und Weith zeigen, dass das Benzolphenol [1]), ferner das α- und β-Naphtol [2]) beim Erhitzen mit wasserentziehenden Substanzen in die correspondirenden Aether übergehen.

[1]) Diese Berichte XII, 1925; XIV, 188.

[2]) Chem. News 42, 164. — Diese Berichte XIV, 195.

Auch ist Gräbe[1]) bezüglich der beiden Naphtole zu demselben Ergebnisse gelangt.

Bei der Destillation des gewöhnlichen Phenols und anderer Phenole — ob nun einzeln oder zu je zweien — mit Bleioxyd entstehen, nach den Angaben Gräbe's[2]) und seiner Schüler, nicht die normalen Aether, sondern condensirte Abkömmlinge, so das Diphenylenoxyd, das α- und β-Dinaphtylenoxyd sowie das α- und β-Naphtylenphenylenoxyd.

Anderseits theilen Merz und Weith mit, dass Phenol und Aluminiumchlorid ein Phenylaluminatchlorid bilden, welches bei seiner Destillation in erheblicher Menge Diphenyläther[3]) liefert.

Auf Veranlassung der beiden Herren habe ich untersucht, ob die Verbindungen der Phenole mit Calcium bei der trockenen Destillation, weil auch hier kein reducirbares Metalloxyd entsteht, nicht wie jene Aluminiumverbindung sich verhalten und also gleichfalls uncondensirte Aether liefern.

Allerdings war zu berücksichtigen, dass Hofmeister[4]) bei der Destillation des Triphenylphosphats mit Calciumoxyd nicht Diphenyl-, sondern Diphenylenäther erhalten hatte, aber die Condensation konnte wohl durch den in sehr grossem Ueberschusse angewandten gebrannten Kalk veranlasst worden sein.

Um die Calciumverbindungen der verschiedenen Phenole zu bereiten, habe ich nach einigen Versuchen für vortheilhaft erachtet, das jeweilen benutzte Phenol in geringem Ueberschusse und zwar in Aether gelöst auf fein pulverig gelöschten Kalk (aus käuflichem gebranntem Kalk) einwirken zu lassen.

Die Mischung wurde unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen und dann der Aether soweit abdestillirt, dass der Rückstand eine teigige Beschaffenheit angenommen hatte. Man bringt ihn jetzt, weil er später an die Kolbenwandungen stark anbacken würde, in eine Schale und dampft, um körnige Substanz zu erhalten, unter fortwährendem Umrühren bis zur völligen Trockne ein.

Die so bereiteten Calciumverbindungen lösten sich im Wasser nahezu vollständig auf. Ich habe sie in Beträgen von 25—30 g aus kleinen, schwer schmelzbaren Retorten der Destillation unterworfen.

Calciumphenylat.

Das schwach graue, etwas in's rosafarbene ziehende Präparat schmolz beim Erhitzen theilweise, dann ging Phenol über, hierauf

[1]) Diese Berichte XIII, 1850. — Ann. Chem. Pharm. 209, 147.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 174, 190; 209, 134 und 141; ferner Behr und v. Dorp, diese Berichte VII, 398.

[3]) S. a. Gladstone und Tribe, Chem. News 42, 3.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 159, 211.

schwärzte sich der Retorteninhalt und destillirte eine braune Flüssigkeit. — Ich habe das gesammte Destillat, nach Zugabe von überschüssiger Natronlauge, in welcher es grossentheils sich löste, und bei vorgelegtem Kühler mit Wasserdampf behandelt. Bald sammelte sich im Kühlrohr ein weisser, krystallinischer Körper an, welcher schliesslich, nach vorheriger Entfernung des Kühlwassers, durch weiter eingeleiteten Dampf geschmolzen und in die Vorlage übergeführt wurde. Behufs der Reinigung habe ich ihn in heissem Alkohol gelöst und daraus beim Erkalten in weissen, zu Büscheln gruppirten Blättern erhalten. Die Krystalle zeigten alle Eigenthümlichkeiten des Diphenylenoxyds; sie schmolzen bei 80°, während Hofmeister für jenes Oxyd 80—81° angiebt.

Auch lieferte eine Verbrennung die für das Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O$ verlangten Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	85.71	85.54 pCt.
H	4.76	4.78 »

Ausser dem Diphenylenoxyd entsteht auch etwas Benzol. Man erhält es in den allerersten Theilen des wässerigen Destillats in Form einiger weniger aufschwimmender Oeltropfen, deren Identität mit Benzol durch die Erlangung von Nitrobenzol (Bittermandelölgeruch) sowie von Anilin (charakteristische Farbenerscheinung durch Chlorkalk) sicher gestellt wurde.

Das Calciumphenylat liefert also bei seiner trockenen Destillation nicht, wie erwartet wurde, den Diphenyläther, sondern, abgesehen von etwas Benzol, Diphenylenoxyd. Uebrigens ist die Ausbeute an dieser Verbindung nur gering.

Das Ergebniss stimmt im Wesentlichen überein mit demjenigen bei der Destillation von Phenol und Bleioxyd.

Calcium-α-naphtylat.

Bei der Erhitzung dieser Substanz ging zuerst Naphtol über, später schwärzte sich der Retorteninhalt und nun folgten braune Oeltropfen, sie erstarrten grossentheils schon im Retortenhalse; auch erschienen in der Vorlage blätterige Krystalle, welche offenbar Naphtalin waren.

Das im Retortenhalse befindliche Hauptdestillat bildete eine feste braune Masse von fettigem Anfühlen. Ich habe sie, nach Zugabe von überschüssiger Natronlauge, mit Wasserdampf behandelt, wobei reichlich Naphtalin überging. Die rückständige Lösung enthielt viel unverändertes Naphtol; anderseits war eine schwarze, zähe Masse ausgeschieden, welche erst bei niedriger Temperatur fest und brüchig wurde.

Der für Naphtalin angesehene Körper schmolz in der That bei 79°, versiedete bei 216—217°, sublimirte leicht zu grossen, farblosen Blättern und hatte auch sonst alle Eigenschaften des Naphtalins, so dass an seiner Identität mit diesem Kohlenwasserstoff nicht zu zweifeln ist.

Wie erwähnt, war überdies eine in Natronlauge unlösliche Masse entstanden. Durch die Destillation im luftverdünnten Raume erlangte sie eine festere Consistenz, sowie eine hellere etwas gelbbraune Farbe. Sie löste sich in vielem Aether. Ich habe die Lösung, nach Zugabe von Alkohol, abdunsten lassen; zunächst schossen feine, lange Nadeln, später auch einige wenige Blättchen an. Diese könnten wohl der normale Dinaphtyläther sein.

Die nadligen Bildungen habe ich selbst durch öfteres Umkrystallisiren nicht farblos erhalten können, immer stachen sie noch etwas in's Gelbliche. Sie schmolzen bei 180°, während der Schmelzpunkt des reinen α-Dinaphtylenäthers bei 182—184° angegeben wird.

Dass in der That dieser Aether sich gebildet hatte, zeigt auch die folgende Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	89.55	89.47 pCt.
H	4.48	4.50 »

Calcium-β-naphtalat.

Die Destillation verlief ähnlich wie beim entsprechenden α-Naphtylat. Sie lieferte, abgesehen von Naphtol, Naphtalin, sowie unter Auftreten von gelblichem Dampf eine feste, braune Substanz. Ich habe dieselbe, um eingemischtes Naphtol zu binden, mit Natronlauge versetzt, dann der Einwirkung von Wasserdampf unterzogen, wobei Naphtalin überging. Ungelöst blieb eine dunkle Masse von ähnlicher Beschaffenheit wie c. p. beim α-Naphtol. Bei der Destillation im Vacuum erlangte sie bessere Eigenschaften — auch eine hellere Farbe. Um ihr schmierige Theile zu entziehen, habe ich sie mit etwas Alkohol ausgekocht, wobei eine schwefelgelbe Substanz zurückblieb, die von nicht allzuviel siedendem Benzol bis auf geringe Mengen eines weisslichen Körpers gelöst wurde. Auf Zugabe von heissem Alkohol zur Benzollösung schossen bräunliche, blätterige Bildungen an, welche beim wiederholten Umkrystallisiren aus Benzolweingeist in grössere, glänzende, aber noch immer schwach gelblich gefärbte Blättchen übergingen. Diese Krystalle schienen das β-Dinaphtylenoxyd zu sein. Ihr Schmelzpunkt lag bei 159°, während Merz und Weith für die absolut reine Verbindung 161° angeben. Auch löste sich der Körper in concentrirter Schwefelsäure zunächst rosafarben auf, welche Farbe später in's Violette, Schönblaue, dann Stahlblaue überging, ganz so wie bei β-Dinaphtylenoxyd von anderer Darstellung.

Dass sich dieses Oxyd gebildet hatte, ist auch aus dem folgenden Analysenergebnisse zu ersehen:

	Berechnet	Gefunden
C	89.55	89.63 pCt.
H	4.48	4.49 »

Aus 150 g β-Naphtol (zunächst in Calciumverbindung übergeführt) bekam ich (abgesehen von Naphtol) 34 g Naphtalin, 11 g Dinaphtylenoxyd, aber nur 0.17 des in Benzol wenig löslichen Körpers.

Um einen für etliche Versuche ausreichenden Vorrath an dieser Verbindung zu erhalten, habe ich gegen 800 g Calcium-β-naphtylat destilliren müssen. Das Destillat wurde, behufs der Wegnahme von Naphtol, Naphtalin und Dinaphtylenoxyd mit vielem Alkohol ausgekocht, dann der Rückstand in einer sehr grossen Menge von siedendem Benzol gelöst. Die Lösung fluorescirte grün. Sie lieferte beim Erkalten lange, feine, hellgelbe Nadeln, welche später zu blätterigen Bildungen sich an einander reihten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhielt ich schliesslich nahezu farblose Nadeln oder aber perlmutterglänzende Blätter mit schwach grünlichem Schimmer. Diese Krystalle waren selbst in kochendem Alkohol fast unlöslich, nur sehr wenig löslich in heissem Eisessig (schön blau fluorescirende Lösung), offenbar etwas mehr löslich in siedendem Benzol. Sie schmolzen erst bei 300—305°.

Ihre Analyse ergab Werthe, welche noch am ehesten für die Formel, $C_{21} H_{14} O$, sprechen.

	Berechnet	Gefunden		
C	89.36	89.46	89.39	89.45 pCt.
H	4.90	4.72	4.83	4.92 »

Der Versuch die Dampfdichte dieser Substanz bei der Siedetemperatur des Schwefels zu ermitteln, führte nicht zum Ziele, weil sie nicht ohne theilweise Zersetzung sich verflüchtigte. Auch war eine Verbindung mit Pikrinsäure nicht zu erhalten; ferner hatten Oxydationsversuche mit Chromsäure keinen Erfolg.

Unter solchen Umständen wäre es verfrüht, sich über die Natur der Verbindung, $C_{21} H_{14} O$, eine bestimmtere Vorstellung bilden zu wollen.

Schliesslich erwähne ich noch eines Versuches, um durch die Destillation von

Natriumphenylat und Natriummetaphosphat

den Diphenyläther zu erhalten, nämlich im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6 H_5 . ONa \\ C_6 H_5 . ONa \end{matrix} + 2\,Na\,PO_3 = \begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_6 H_5 \end{matrix}\!\!>\!O + Na_4 P_2 O_7.$$

Die Destillation einer Mischung aus gleichen Molekülen des Phenylats und Phosphats gab ein dunkles öliges Liquidum, welches mit überschüssiger Lauge versetzt, dann mit Wasserdampf behandelt wurde. Derart ging ein noch gelbes Oel und namentlich später auch ein weisser krystallinischer Körper über, welcher hauptsächlich im Kühlrohr sich ansammelte.

Das Oel roch ganz so wie der Diphenyläther nach Geranien und versiedete nach mehrfacher Fraktionirung wie dieser bei 253°, wollte aber selbst bei starker Abkühlung nicht erstarren. Dies ist jedoch, wenigstens in häufigen Fällen, eine Eigenthümlichkeit des noch nicht völlig reinen Aethers. — Der Diphenyläther lässt sich nun, wie bekannt, leicht in Form seines gut krystallisirenden Dibromderivats, $C_{12} H_8 Br_2 O$, nachweisen.

Durch Einwirkung von Brom auf mein Präparat in Schwefelkohlenstofflösung (Bromwasserstoffentwicklung), späteres Abdunstenlassen der Lösung und Umkrystallisiren des Rückstandes aus warmem Alkohol erhielt ich glänzende, farblose Blätter bis verflachte Nadeln, welche bei 58°, d. h. so wie der zweifach gebromte Diphenyläther schmolzen. Auch gab eine Verbrennung die erwarteten Werthe.

	Berechnet	Gefunden
C	43.90	43.69 pCt.
H	2.44	2.54 »

Auf 250 g Natriumphenylat erhielt ich nahezu 28 g Diphenyloxyd.

Der schon im Kühler abgelagerte feste Körper krystallisirte aus warmem Alkohol in feinen, weissen Blättchen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 98.5° und hatten sie auch sonst alle Eigenschaften des Methylendiphenyloxyd,

$$CH_2 \begin{cases} C_6 H_4 \\ C_6 H_4 \end{cases} O,$$

Dafür, dass dieser Körper entstanden war, spricht ferner die folgende Elementaranalyse.

	Berechnet	Gefunden
C	85.71	85.25 pCt.
H	5.49	5.62 »

Durch Einwirkung von Chromsäure auf die Lösung meines Präparats in Eisessig, Fällen mit Wasser, dann Krystallisiren des Niederschlages aus warmem Weingeist erhielt ich zu Büscheln gestellte, lange Nadeln, welche bei 173° schmolzen und nach diesen Eigenschaften nur der Ketonäther,

$$CO \begin{cases} C_6 H_4 \\ C_6 H_4 \end{cases} O,$$

sein konnten.

Hiernach steht auch die Bildung des Methylendiphenyläthers ausser allem Zweifel.

Wahrscheinlich wird die Natriumverbindung des α- und β-Naphtols dem Natriummetaphosphat gegenüber sich nicht anders verhalten wie das Natriumphenylat. Doch bin ich durch anderweitige Inanspruchnahme verhindert worden, Versuche in dieser Richtung vorzunehmen.

Zusammenfassung.

Das Calciumphenylat liefert bei seiner trockenen Destillation Diphenylenoxyd und etwas Benzol.

Aus den Calciumverbindungen der beiden Naphtole erhält man c. p. die correspondirenden Dinaphtylenoxyde und ferner Naphtalin. — Dem β-Naphtylat entspringt überdies eine durch geringe Löslichkeit und hohen Schmelzpunkt ausgezeichnete Verbindung, welcher sehr wahrscheinlich die Formel, $C_{21} H_{14} O$, zukommt.

Destillirt man eine Mischung von Natriumphenylat und Natriummetaphosphat, so entsteht, abgesehen von Phenol, ziemlich viel Diphenyläther (über 10 pCt.) und in geringer Menge Methylendiphenyläther.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

---

220. Fr. Graeff: Beiträge zur Kenntniss der Naphtalinreihe.

II. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg.]

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

Wie schon in einer früheren Mittheilung[1]) angedeutet wurde, sind in Folge der dort beschriebenen, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf ($\alpha + \beta$) Naphtonitril beobachteten Resultate, eingehendere Untersuchungen sowohl des Verlaufes genannter Reaktion als auch besonders der dabei entstehenden isomeren Mononitronaphtonitrile unternommen worden.

Wenn sich auch in der Folge eine Trennung aller dabei entstehenden Isomere bei Weitem schwieriger, d. h. mit grösseren Opfern an Zeit und Material, durchführbar gestaltete als es zuerst den Anschein gehabt hatte, so schienen mir doch die zu erwartenden Resultate dieser Opfer nicht ganz unwerth zu sein. Denn wenn man erwägt, von welch' wesentlicher Bedeutung das vergleichende Studium isomerer Biderivate für unsere heutigen Ansichten über die Constitution des

[1]) Diese Berichte XIV, 1062.

Benzols und seiner Derivate seiner Zeit geworden ist, so dürfte man leicht geneigt sein anzunehmen, dass auch für die gerade in neuester Zeit wieder in Fluss kommende Frage nach der Constitution des Naphtalins ähnliche Untersuchungen mindestens manches Streiflicht auf bislang noch vorhandene Widersprüche zu werfen geeignet sein könnten. In diesem Sinne wurden genannte Untersuchungen eingeleitet und mit der Beschaffung grösserer Quantitäten von Ausgangsmaterial begonnen, um auch bei Eintritt unvermeidlicher, durch schlechte Ausbeute u. s. w. sich ergebender Verluste doch auf eine zu eingehender Untersuchung hinreichende Menge der Zwischenprodukte mit Sicherheit rechnen zu können. Grössere Quantitäten α-naphtalinsulfosauren Alkalis wurden in bekannter Weise durch fraktionsweise Krystallisation der Baryumsalze isolirt. β-Naphtalinsulfosaures Natrium konnte ich in beliebiger Quantität und genügender Reinheit von verschiedenen Theerfarbenfabriken[1]) beziehen. Beide Verbindungen wurden genau in der früher (loc. cit.) beschriebenen Weise in die entsprechenden Nitrile übergeführt. Diese stellten nach vollzogener Reinigung schön krystallisirte Körper dar, deren Eigenschaften auf's Genaueste mit den Angaben von Merz und Mühlhäusser[2]) übereinstimmten.

Die Nitrirung derselben, die Trennung der Nitrirungsprodukte, endlich die Verseifung der durch fraktionsweise Krystallisation isolirten isomeren Mononitronaphtonitrile geschah im Wesentlichen ebenfalls in der früher beschriebenen Weise. Diese Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

Einige nicht uninteressante Details sollen nach erfolgtem Abschlusse im Zusammenhang und ausführlich an anderem Orte beschrieben werden. Ueber einen Versuch, der in dem zu Beginn dieser Notiz angedeuteten Sinne mit der Mononitronaphtoësäure vom Schmp. 235° durchgeführt wurde, möchte ich indess schon jetzt auszugsweise berichten, da derselbe geeignet scheint, die Richtung zu bezeichnen, in der meine nächsten Untersuchungen weiter geführt werden sollen.

Constitution der Mononitronaphtoësäure vom Schmp. 235°.

Das bei 205° schmelzende Nitril dieser Säure wurde als Hauptprodukt der Einwirkung des von mir verwendeten Salpetersäuregemisches auf α-Naphtonitril erhalten, so dass dadurch zunächst die α-Stellung der Carboxylgruppe, welche sich schon aus der Darstellungsweise dieser Säure nach Ekstrand ergeben hatte, für die Säure bestätigt war.

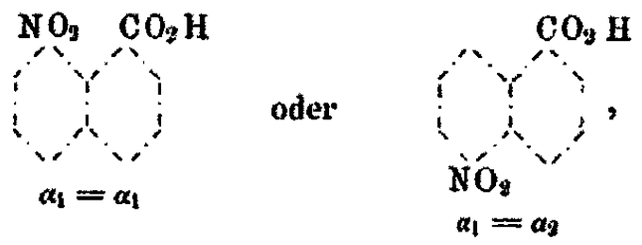
---

[1]) Für die gütige Ueberlassung grösserer Partieen dieses Präparates bin ich besonders den HHrn. Dr. König, Direktor der vereinigten Farbwerke zu Höchst, und J. Brönner zu Frankfurt a. M. zu Danke verpflichtet.

[2]) Zeitschr. f. Chem. 5, 70.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sowie mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.12 lieferte dieselbe aber neben geringen Mengen eines indifferenten Körpers eine Säure, welche in ihren sämmtlichen Eigenschaften mit der Nitrophtalsäure vom Schmp. 212 resp. 220° aufs Genaueste übereinstimmt [1]).

In dieser Säure müssen die beiden Carboxyl- und die Nitrogruppe die Stellungen 1, 2, 3 (NO_2 in 1 oder 3) einnehmen (Beverdin und Nölting: Constitution des Naphtalins S. 8). Hieraus folgt für die Nitronaphtoësäure, dass deren Nitrogruppe 1) nicht in denselben C_4H_4-Rest des Naphtalins eingetreten ist wie die Carboxylgruppe und dass dieselbe 2) eine den beiden gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen des Naphtalins benachbarte, also α-Stellung einnehmen muss. Demnach bleiben für eine schematische Darstellung der Constitution der Mononitronaphtoësäure vom Schmp. 235° nur die beiden folgenden Möglichkeiten:



$\alpha_1 = \alpha_1$ $\qquad$ $\alpha_1 = \alpha_2$

zwischen welcher eine Entscheidung zu treffen unsere heutigen Erfahrungen bekanntlich noch nicht gestatten.

Sollte es nun gelingen, im weiteren Verlaufe dieser Untersuchungen eine zweite Säure zu erhalten, deren beide Substituenten ebenfalls in zwei verschiedenen C_4H_4-Resten des Naphtalins in α-Stellungen befindliche Wasserstoffatome vertreten, so würde dieser thatsächliche Nachweis der Möglichkeit einer derartigen Isomerie offenbar eine sehr wesentliche Stütze unsrer heutigen Ansichten über die Strukturverhältnisse des Naphtalins und seiner Derivate bilden. Bis heute beruht der einzige thatsächliche Beweis für die Existenz resp. Möglichkeit der Erkennung einer Isomerie, welche auf so feinen Unterschieden beruht, auf der $\alpha_1 = \alpha_1$-Stellung der beiden Chloratome des sogenannten ζ-Dichlornaphtalins vom Schmp. 83°. Und selbst dieser, von Atterberg (diese Berichte X, 548) gelieferte Beweis erscheint nach verschiedenen Seiten hin nicht absolut einwurfsfrei.

---

[1]) Schmp. des Hydrates gefunden 212°, des Anhydrides 163—164°.

Freiburg i. B., 6. Mai 1882.

221. Eug. Waas: Ueber die Einwirkung von Dichloräther auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Keil versuchte ich aus Dichloräther und Benzol mittelst der Aluminiumchloridreaktion von Friedel und Crafts einen zweifach phenylirten Aethyläther darzustellen im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ \vdots \\ O\cdots C_2H_5 \end{matrix} + 2\,C_6H_6 = \begin{matrix} C_2H_3(C_6H_5)_2 \\ \vdots \\ O\cdots C_2H_5 \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Die Reaktion verläuft jedoch nicht in dieser Weise; ich erhielt stets trotz vielfacher Modificirung der Versuchsbedingungen Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{20}H_{18}$ und $C_{14}H_{14}$. Letzterer erwies sich als Diphenyläthan.

Die Entstehung dieser Kohlenwasserstoffe liess mich vermuthen, dass Aluminiumchlorid auf Dichloräther und Benzol zunächst in ähnlicher Weise wasserentziehend einwirkt wie concentrirte Schwefelsäure, namentlich da bei der Reaktion neben Salzsäure auch das Entweichen von Chloräthyl constatirt wurde. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Dichloräther in Monochloraldehyd, Salzsäure und Aethylschwefelsäure gespalten, bei Gegenwart von Benzol entsteht an Stelle des gechlorten Aldehyds Monochlordiphenyläthan.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_2Cl \\ \vdots \\ CHCl \\ \vdots \\ O\cdots C_2H_5 \end{matrix} + SO_2{<}\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2Cl \\ \vdots \\ CHO \end{matrix} + HCl + SO_2{<}\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \end{matrix};$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH_2Cl \\ \vdots \\ CHO \end{matrix} + 2\,C_6H_6 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ \vdots \\ CH(C_6H_5)_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Lässt man auf letzteres nunmehr Benzol und Aluminiumchlorid einwirken, so muss voraussichtlich ein Triphenyläthan $C_{20}H_{18}$ gebildet werden nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ \vdots \\ CH(C_6H_5)_2 \end{matrix} + C_6H_6 = \begin{matrix} CH_2(C_6H_5) \\ \vdots \\ CH(C_6H_5)_2 \end{matrix} + HCl.$$

Wenn hierbei gleichzeitig Diphenyläthan entsteht, so ist dies ganz analog der noch nicht endgültig erklärten Bildung von Diphenylmethan bei der Darstellung von Triphenylmethan aus Chloroform und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Der von mir auf die angegebene Weise aus Dichloräther, Benzol und Aluminiumchlorid erhaltene

Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ stellte ein röthlich gefärbtes, violett fluorescirendes Oel dar, welches über 360° siedet. Dasselbe ist unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether.

Um zu beweisen, dass die Reaktion zwischen Dichloräther, Benzol und Aluminiumchlorid in der That in zwei Bildungsstadien verläuft, liess ich zunächst Aluminiumchlorid auf Dichloräther allein einwirken; dasselbe löst sich in letzterem unter Entwickelung von Chloräthyl und Salzsäure. Als Produkt der Einwirkung erhielt ich ein dunkel gefärbtes Oel von den Eigenschaften des Monochloraldehyds, welches ammoniakalische Silberlösung in der Wärme reducirte. Auf Zusatz von Benzol und concentrirter Schwefelsäure wurde dasselbe in Monochlordiphenyläthan übergeführt. Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass Aluminiumchlorid ebenso wie concentrirte Schwefelsäure unter Bildung von Monochloraldehyd auf Dichloräther einwirkt.

Um möglichenfalls eine ergiebigere Ausbeute an Triphenyläthan zu erzielen, liess ich schliesslich auf Monochlordiphenyläthan, welches synthetisch aus Dichloräther, Benzol und concentrirter Schwefelsäure dargestellt war, ein Molekül Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken und erhielt als Endprodukt einen Körper, welcher mit dem direkt aus Dichloräther, Benzol und Aluminiumchlorid gewonnenen identisch ist, und welchem nach seiner Bildungsweise die Formel des Triphenyläthans $\begin{matrix} CH_2(C_6H_5) \\ \vdots \\ CH(C_6H_5)_2 \end{matrix}$ zukommt.

Ich beabsichtige diesen Kohlenwasserstoff, sowie dessen Derivate, mit deren Darstellung ich beschäftigt bin, fernerhin näher zu untersuchen, und möchte mir durch diese Mittheilung das eingehende Studium dieser Körper gesichert haben.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.

---

222. H. Orth: Benzyl-*m*-Kresyläther.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstandt von W. Staedel.]

(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen erforderliche *m*-Kresol wurde aus Thymol dargestellt, wobei im Wesentlichen die Bedingungen eingehalten wurden, welche sowohl Engelhardt und Latschinoff[1]) als auch Tiemann und Schotten[2]) als die Geeig-

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1869. 621.

[2]) Diese Berichte XI, 769.

netsten angegeben haben; jedoch schien es uns vortheilhaft, die Quantität des Phosphorsäureanhydrids etwas zu vergrössern, wie dies auch schon M. Sh. Southworth [1]) empfahl. Es wurden daher auf 100 g Thymol 40 g Phosphorsäureanhydrid angewendet. Die Ausbeute an reinem, zwischen 200 und 205° siedendem *m*-Kresol betrug 37 pCt. vom Gewicht des angewandten Thymols oder 51,4 pCt. der berechneten Menge.

Um den Benzyläther des *m*-Kresols darzustellen, wurde zunächst das Kaliumsalz des Letzteren bereitet und dieses mit wenig Weingeist und der berechneten Menge reinen Benzylchlorids eine Stunde lang im Wasserbad erhitzt. Es schieden sich bald reichliche Mengen von Chlorkalium aus. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Weingeist abdestillirt und die Masse erkalten gelassen, wobei sie vollkommen krystallinisch erstarrte. Das Chlorkalium wurde nun durch Waschen mit Wasser von den organischen Verbindungen getrennt und der in Wasser unlösliche Rückstand, der während des Waschens mit Wasser flüssig geworden war, durch Abkühlen wieder zum Krystallisiren gebracht. Abpressen zwischen Papier und zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügten, um aus demselben eine reichliche Menge reinen Benzyl-*m*-Kresyläthers zu erhalten. Dieser Aether bildet schöne, weisse, atlasglänzende Täfelchen, ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich; er schmilzt bei 43° und siedet ohne Zusatz bei 300—305°.

---

223. H. Orth: Nitro-*m*-Kresole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt von W. Staedel.]

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter der Einwirkung von Salpetersäure verhält sich *m*-Kresol ganz ähnlich wie das Phenol. Versuche, das *m*-Kresol durch verdünnte Salpetersäure zu nitriren, die beim Phenol so leicht und rasch zum Ziele führen, gaben jedoch nicht gerade günstige Resultate. Das Produkt der Einwirkung stellte wie beim Phenol eine braunschwarze, dickflüssige Masse dar. Im Wasserdampfstrom liess sich dieselbe theilweise destilliren und der destillirte Antheil, ein schwach gelbliches Oel, schied nach einigem Stehen auch gelbe Krystalle ab. Deren Menge war jedoch relativ gering. Dem nicht flüchtigen Antheile liess

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 268.

sich durch siedendes Wasser ein Theil entziehen, der beim Erkalten der heiss gesättigten, wässerigen Lösung in gelben Nadeln auskrystallisirte; aber auch an diesem Produkt ist die Ausbeute gering. Bessere Ausbeuten an krystallisirten, definirbaren Nitroprodukten, wenn auch noch immer keine sehr guten, erhält man beim Nitriren des *m*-Kresols in eisessigsaurer Lösung, nach den Angaben arbeitend, welche A. W. Hofmann und W. v. Miller[1]) über die Nitrirung des käuflichen Kresols gemacht haben. Trägt man mit Eisessig verdünntes *m*-Kresol, in ebenfalls mit Eisessig verdünnte Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) unter starker Abkühlung in den geeigneten Verhältnissen ein, so erhält man eine dunkelrothe Lösung, welche beim Eingiessen in Eiswasser ein nahezu schwazes Oel abscheidet. Dieses letztere lässt sich theilweise mit Wasserdämpfen destilliren. Das Destillat erstarrt vollständig zu gelben, nadelförmigen Krystallen. Die wässerige Lösung im Destillationsgefässe scheidet beim Erkalten gleichfalls feine, gelbliche, nadelförmige Krystalle ab. Die ersten Krystalle, das flüchtige Nitro-*m*-Kresol, ist in Wasser wenig, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Aus Benzol scheidet es sich in schönen, compacten, gelben, sehr flächenreichen Krystallen aus. Es schmilzt bei 56°. Es bildet ein beständiges, in schönen rothen, sehr leicht löslichen Blättchen krystallisirendes Kaliumsalz. In Ammoniak löst es sich leicht auf. Die concentrirte Lösung scheidet beim Stehen nadelförmige Krystalle eines Salzes aus, beim Verdampfen jedoch entweichen Ammoniak und Nitrokresol. Durch Fällung mit Silbernitrat lässt sich aus dem Kaliumsalz ein schön rothes Silbersalz erhalten. Dieses Nitrokresol scheint nach Analogie des *m*-Kresols mit Phenol ein *o*-Nitro-*m*-Kresol zu sein und kommt ihm voraussichtlich eine der beiden Formeln zu:

$C_6 H_3 \overset{1}{O}H \overset{2}{N}O_2 \overset{3}{C}H_3$ und $C_6 H_3 \overset{1}{O}H \overset{6}{N}O_2 \overset{3}{C}H_3$.

Das aus der wässerigen Lösung des Destillationsrückstandes sich ausscheidende nicht flüchtige Nitro-*m*-Kresol krystallisirt am schönsten aus Wasser, wobei man es entweder in feinen, weissen Nadeln oder in ziemlich dicken und langen, etwas bräunlich gefärbten Säulchen erhält. Aetherische, alkoholische oder benzolische Lösungen lieferten bis jetzt noch keine schönen Krystalle. Es schmilzt bei 129°. In Kaliumcarbonatlösung löst es sich unter Kohlensäureentwickelung leicht auf. Die Lösung scheidet leicht ein schön gelbes, blättrig krystallisirtes Kaliumsalz aus. Auch Baryumcarbonat wird unter Kohlensäureentwickelung durch dieses Nitrokresol in wässeriger Lösung zersetzt. Die Lösung scheidet aber nur höchst unscheinbare Krystalle eines Baryumsalzes aus; die Hauptmenge des Nitrokresols befindet sich in freiem Zustande in der Lösung und krystallisirt beim Stehen

[1]) Diese Berichte XIV, 568.

derselben in den oben beschriebenen Formen aus. Ein Ammoniumsalz dieses Nitrokresols bildet lange, gelbe Nadeln und ein durch Fällung aus Kaliumsalz und Silbernitrat dargestelltes Silbersalz einen gelben Niederschlag. Dieses Nitrokresol ist voraussichtlich nach der Formel: $C_6 H_3 \overset{1}{O}H \overset{4}{N}O_2 \overset{3}{C}H_3$ constituirt.

Sorgfältige Untersuchungen dieser Nitrokresole sollen die Richtigkeit der ausgesprochenen Vermuthungen prüfen.

224. Edwin Kayser: Nitrirte Kresyläther.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt von W. Staedel.]

(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Aethyläther des *o*- und *p*-Kresols verhalten sich bei Einwirkung von Salpetersäure auffallend verschieden, da, wie früher [1]) gezeigt, Aethyl-*o*-Kresyläther hauptsächlich Mono- und Dinitroäther liefert, Aethyl-*p*-Kresyläther aber Dinitro-*p*-Kresol und Salpetersäureäthylester. Lässt man allerdings während des Nitrirens die Mischung von Salpetersäure und Aethyl-*o*-Kresyläther sich auch nur wenig erwärmen, so bildet sich reichlich Dinitro-*o*-Kresol und Salpetersäureäthylester, während andererseits Aethyl-*p*-Kresyläther bei starker Kühlung mit Salpetersäure zusammengebracht leicht auch etwas Dinitro-*p*-Kresyläthyläther liefert. Während sich nun beim Zusammenbringen der reinen Aethyläther der Kresole mit starker Salpetersäure vorwiegend oder ausschliesslich Dinitroverbindungen bilden, gelingt es leicht, durch Verdünnen der Reagentien mit Eisessig Mononitroverbindungen darzustellen. So erhält man leicht den bereits früher beschriebenen Mononitro-*o*-Kresyläthyläther, aber ebenso leicht aus Aethyl-*p*- und Aethyl-*m*-Kresyläther die entsprechenden Mononitroderivate. Eine Zersetzung des Aethers unter Bildung von Salpetersäureäthylester und freiem Mononitrokresol konnte in keinem Falle beobachtet werden, während sich einmal beim Nitriren des Aethyl-*o*-Kresyläthers in eisessigsaurer Lösung, wobei sich die Masse vorübergehend erwärmte, lediglich Dinitro-*o*-Kresol (und Salpeteräther) bildeten. Die früher gemachte Beobachtung, dass Dinitro-*p*- und *o*-Kresyläthyläther leicht schon in der Kälte durch alkoholisches Ammoniak in Dinitrotoluidine, welche in Alkohol sehr schwer löslich sind, umgewandelt werden, während Mononitro-*o*-Kresyläthyläther selbst bei 100° von alkoholischem Ammoniak nicht angegriffen wird, liess folgenden Weg zur Darstellung der einfach nitrirten

[1]) Diese Berichte XIV, 898.

Aethyläther der drei Kresole und deren Trennung von etwa entstehenden dinitrirten Aethern als den besten erscheinen. In Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5) mit dem gleichen Volumen Eisessig gemischt und in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz auf —10 bis —15° abgekühlt, wurde das gleichfalls auf so niedere Temperatur abgekühlte Gemisch gleicher Raumtheile Kresyläthyläther und Eisessig tropfenweise eingegossen. Auf 1 Theil Aether wurden 2—6 Theile Salpetersäure verwendet. Nachdem alles eingegossen war, wurde die Flüssigkeit auf Eis geschüttet und so lange mit demselben in Berührung gelassen, bis alles Eis geschmolzen war. Das Reaktionsprodukt der *o*- und *m*-Verbindung hatte sich alsdann in Form einer braunschwarzen, krystallinischen, mit wenig öliger Flüssigkeit durchsetzten Masse abgeschieden. Diese wurde einige Mal mit Wasser gewaschen und dann in starkem, alkoholischem Ammoniak gelöst. Nach etwa 10 bis 12stündigem Stehen dieser alkoholischen Lösungen hatten sich beim *o*- und *m*-Kresyläther schöne Krystalle des Mononitroäthers abgeschieden, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn, welches beim Verarbeiten der aus *o*-Kresyläther resultirenden Krystalle meist kleine Mengen von Dinitro-*o*-Toluidin, Schmp. 208°, ungelöst liess, rein erhalten wurden. Das Produkt aus *p*-Kresyläther krystallisirte nicht und blieb schliesslich nach dem Verdampfen der (von etwas Dinitro-*p*-Toluidin) abfiltrirten, alkoholischen Lösung als braunschwarzes Oel zurück. Auf eine Reingewinnung des offenbar flüssigen Mononitro-*p*-Kresyläthyläthers wurde verzichtet, seine Natur jedoch sowohl durch die in der folgenden Mittheilung zu beschreibenden Abkömmlinge desselben als auch durch die Vergleichung dieser mit den aus einem, auf andere Weise dargestellten Mononitro-*p*-Kresyläthyläther unzweifelhaft festgestellt.

Mononitro-*o*-Kresyläthyläther, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OC_2H_5\\NO_2\end{cases}$, krystallisirt aus Alkohol in langen, strohgelben Nadeln, aus Ligroïn in langen, gelben Säulen; Schmp. 71°. Von alkoholischem Ammoniak wird er selbst bei 180—200° nicht verändert. Concentrirte Salpetersäure führt ihn glatt in Dinitro-*o*-Kresyläthyläther, Schmp. 51°, über, das in Berührung mit alkoholischem Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur in Di-*m*-nitro-*o*-toluidin, Schmp. 208°, übergeht. Da die Constitution dieses Dinitrotoluidins sicher festgestellt ist[1]), so bleibt bezüglich der Constitution des Mononitro-*o*-Kresyläthyläthers nur noch zu ermitteln übrig, ob sich die Nitrogruppe zur OC_2H_5-Gruppe in Ortho- oder Parabeziehung befindet. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, wurde zunächst die Nitroverbindung reducirt, um die entstehende Amidoverbindung alsdann zu oxydiren und aus der Natur der so entstehenden Säure weitere Schlüsse ziehen zu können.

[1]) Siehe diese Berichte XIV, 901.

Mononitro-*m*-Kresyläthyläther krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, aus Ligroïn in meist büschelförmig gruppirten, dünnen Säulchen. Die meisten Proben des Nitroäthers, welche weiter verarbeitet wurden, waren schwach rothbraun gefärbt. Der Aether schmilzt bei 54°. Von alkoholischem Ammoniak wird er selbst bei 100° nicht zersetzt. Auch diese Nitroverbindung wurde reducirt.

Mononitro-*p*-Kresyläthyläther wurde sowohl als Produkt der Nitrirung des *p*-Kresyläthyläthers, als auch durch Erwärmen des Silbersalzes aus *m*-Nitro-*p*-Kresol mit Aethylbromid dargestellt und in Form eines rothbraunen Oeles erhalten. Da die beiden isomeren Nitroäther schön krystallisirende Verbindungen sind, konnte die Vermuthung entstehen, der durch Nitrirung von *p*-Kresyläther erhaltene Nitrokörper sei nicht rein und deshalb flüssig gewesen. Die Beschaffenheit des nach dem zweiten Verfahren dargestellten Körpers zeigte jedoch, dass der *m*-Nitro-*p*-Kresyläthyläther flüssig ist. Seine Identität mit der nach ersterem Verfahren dargestellten Nitroverbindung ergab sich bei der Untersuchung der Reduktionsprodukte beider Substanzen. Es entsteht demnach beim Nitriren von *p*-Kresyläthyläther in eisessigsaurer Lösung *m*-Nitro-*p*-Kresyläthyläther,

$$C_6H_3\overset{1}{C}H_3\,\overset{3}{N}O_2\,\overset{4}{O}C_2H_5$$ [1]).

---

225. Edwin Kayser: Amidokresyläther.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt von W. Staedel.]

(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die Constitution der oben beschriebenen Nitroderivate des *o*- und *m*-Kresyläthyläthers aufzuklären, hat Hr. Edwin Kayser die Reduktion dieser Nitroäther untersucht. Eine Vergleichung der isomeren Amidoverbindungen musste grösseres Interesse darbieten, wenn man sie auf die entsprechenden Derivate der drei Kresole ausdehnen konnte. Es wurde daher auch noch der Mononitro-*p*-Kresyläther reducirt, wodurch gleichzeitig die Frage nach der Natur des oben erwähnten Nitroproduktes aus *p*-Kresyläthyläther zur Erledigung kam.

Die Nitroverbindungen wurden durch Zinn und Salzsäure reducirt, die freien Basen alsdann entweder nach dem Entzinnen der Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff oder direkt durch Alkali abgeschieden und durch Destillation im Wasserdampfstrom rein erhalten.

Ueber die Eigenschaften der freien Basen, sowie ihrer Salze und Acetverbindungen orientire die folgende Zusammenstellung:

---

[1]) Bezüglich der Constitution des diesem Aether zu Grunde liegenden Nitrokresols, siehe Hofmann und v. Miller, diese Berichte XIV, 572.

	o-Reihe	*m*-Reihe	*p*-Reihe
Freie Base . .	flüssig	flüssig	in Wasser nicht leicht löslich, daraus in weissen Nadeln, die oft eine beträchtliche Länge erreichen, krystallisirend; Schmp. 40—41°; aus Alkohol, Aether, Benzol noch nicht in schönen Krystallen erhalten.
Chlorhydrat . .	$C_9 H_{13} N O H Cl$ seideglänzende Blättchen	Drusen breiter, glänzender Blätter	feine, seideglänzende Nadeln.
Sulfat	$(C_9 H_{13} NO)_2 H_2 SO_4$ leicht lösliche Nädelchen	grosse, quadratische, leichtverwitternde Tafeln	feine, seideglänzende Nadeln.
Nitrat	$C_9 H_{13} NO HNO_3$ leicht lösliche, feine Nadeln	—	atlasglänzende Blättchen.
Oxalat	$(C_9 H_{13} NO)_2 C_2 O_4 H_2$ silberglänzende, ausgezackte Blätter	röthliche Tafeln	—
Chloroplatinat . .	$(C_9 H_{13} NO HCl)_2 + PtCl_4$ hellgelber, krystallinischer Niederschlag	—	—
Acetverbindung . .	aus Wasser krystallisirt rhombische Blätter; aus Aether grosse Tafeln; aus Benzol kleine Würfel; Schmp. 108°	in heissem Wasser ziemlich leicht löslich; daraus in rein weissen verfilzten Nadeln krystallisirend; Schmp. 114°	aus Wasser krystallisirt weisse, glänzende Blätter; anscheinend mit Wasserdämpfen flüchtig; Schmp. 106.5°.

Diamido-*p*-Kresyläthyläther, $C_6H_2(O\overset{1}{C_2}H_5)\overset{2}{N}H_2\overset{4}{C}H_3\overset{6}{N}H_2$.

Trägt man Dinitro-*p*-Kresyläthyläther, Schmp. 75°, in eine mässig erwärmte Mischung von Zinn und Salzsäure ein, so tritt lebhafte Reaktion ein und die Nitroverbindung löst sich rasch auf. Nach dem Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat des Diamido-*p*-Kresyläthyläthers, $C_6H_2CH_3(NH_2)_2(OC_2H_5)HCl$, in schönen, weissen, seideglänzenden Nadeln, welche in Wasser sehr leicht, in Salzsäure dagegen etwas schwerer löslich sind. Durch Alkalien wird hieraus die Base der Diamido-*p*-Kresyläthyläther abgeschieden, als eine farblose, oder schwach gelblich gefärbte, angenehm riechende, ölige Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung nicht erstarrt und unzersetzt destillirbar ist.

---

226. H. Orth: Dinitrobenzylalkohol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorum der technischen Hochschule in Darmstadt von W. Staedel.]

(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich mitgetheilt, dass ich gelegentlich einer, in Gemeinschaft mit Dr. Fr. Fikentscher ausgeführten Untersuchung der Nitrirung von Benzyläthern einiger Phenole bei Einwirkung von Salpetersäure auf Benzyl-*p*-Kresyläther Dinitro-*p*-Kresol (Schmelzp. 54°), eine Substanz erhalten habe, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen mit der von Beilstein und Kuhlberg[2]) als Dinitrobenzylalkohol beschriebenen Verbindung übereinstimmte. Ich habe bereits in der citirten Abhandlung die Gründe dargelegt, die mich veranlassten anzunehmen, diese Substanz sei ebensowenig wie die durch Einwirkung starker Salpetersäure auf *p*-Nitrobenzylalkohol entstehende Verbindung Dinitrobenzylalkohol sondern *p*-Nitrobenzylnitrat, gleichzeitig aber auch weitere Versuche versprochen, welche die noch offene Frage zum Abschluss bringen sollten. Hr. H. Orth hat daher auf meine Veranlassung Versuche angestellt, um ebensowohl einen wirklichen Dinitrobenzylalkohol, als auch andererseits unzweifelhaftes *p*-Nitrobenzylnitrat darzustellen, um die so erhaltenen Produkte mit den oben erwähnten Verbindungen zu vergleichen. Die Versuche zur Darstellung eines Dinitrobenzylalkohols sind zunächst noch resultatlos geblieben, dagegen ist auf dem zweiten Wege die angeregte Frage zum

---

[1]) Diese Berichte XIV, 903.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 147, 351.

definitiven Abschluss gebracht worden, da es gelang *p*-Nitrobenzylnitrat darzustellen und die Identität desselben sowohl mit dem vermeintlichen Dinitrobenzylalkohol Beilstein's und Kuhlberg's, als auch mit der Verbindung aus Benzyl-*p*-Kresyläther zu erkennen.

Zur Darstellung von *p*-Nitrobenzylnitrat wurde reines *p*-Nitrobenzylchlorid (1 Molekül) in Alkohol gelöst mit Silbernitrat (1 Molekül) so lange im Wasserbad erwärmt, bis die Menge des sich ausscheidenden Chlorsilbers nicht mehr zuzunehmen schien, hierauf die Lösung durch ein Filter gegossen und dann auf dem Wasserbad zur theilweisen Verjagung des Alkohols etwas eingedampft. Dabei schied sich sowohl noch etwas Chlorsilber, als auch ein geringer schwarzer Niederschlag, vermuthlich aus metallischem Silber bestehend ab. Die eingedampfte, nochmals filtrirte Flüssigkeit gab selbst bei längerem Stehen keine Krystalle; sie wurde mit Wasser vermischt und mit Aether geschüttelt; die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels ein gelbes Oel, das nach einiger Zeit Krystalle abzuscheiden begann. In der Kälte vermehrte sich deren Menge nicht unbeträchtlich, aber immer blieb ein Theil der Masse flüssig. Von Zeit zu Zeit wurden die Krystalle aus der Flüssigkeit entfernt. Dieselben wurden abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Nachdem nach mehrwöchentlichem Stehen der erwähnten Flüssigkeit mehrere Male grosse, compacte Krystalle aus der Flüssigkeit hatten entfernt werden können, begann nunmehr die Abscheidung einer klein krystallinischen weissen Masse, die sowohl im Aussehen, als auch in Löslichkeit wesentlich verschieden von den ersteren krystallinischen Ausscheidungen war. Die ersten Krystallausscheidungen lösen sich nach dem Abpressen mässig leicht in warmem Alkohol und gaben beim Erkalten der Lösung schöne Krystallisationen, die in jeder Beziehung übereinstimmten mit den Krystallisationen des vermeintlichen Dinitrobenzylalkohols; die letzten Ausscheidungen lösten sich dagegen gar nicht in heissem Alkohol. Ich bin noch nicht in der Lage über die Natur dieser letzten Krystalle Auskunft zu geben, kann aber auf Grund der Analyse behaupten, dass die ersten Krystallausscheidungen, welche der Menge nach das Hauptprodukt der Reaktion bildeten, aus *p*-Nitrobenzylnitrat bestanden. Bez. der Beschreibung dieses Körpers kann ich verweisen auf die citirten Beschreibungen des vermeintlichen Dinitrobenzylalkohols von Beilstein und Kuhlberg, sowie auf meine frühere, oben citirte Mittheilung in diesen Berichten, denn nicht allein in der Zusammensetzung, sondern auch im Schmelzpunkt und allen übrigen Eigenschaften stimmt dieser Körper mit jenem überein. Da wir demnach sowohl bei der Einwirkung von Silbernitrat auf *p*-Nitrobenzylchlorid, als auch bei derjenigen der Salpetersäure auf *p*-Nitrobenzylalkohol ein und denselben Körper erhalten, haben wir die letztere Reaktion

nicht als eine Nitrirung des *p*-Nitrobenzylalkohols, sondern als eine Aetherification desselben durch Salpetersäure aufzufassen. Durch diese Beobachtung wird der in meiner früheren, oben citirten Abhandlung S. 904 und ff. erörterte Auffassung der Reaktion von Salpetersäure auf einige Phenoläther auch beziehungsweise des Benzyl-*p*-Kresyläthers die erwünschte, thatsächliche Grundlage gegeben.

Der Dinitrobenzylakohol, $C_6H_3(NO_2)_2CH_2OH$, ist vor der Hand aus der Liste der chemischen Verbindungen zu streichen; an seine Stelle tritt das *p*-Nitrobenzylnitrat, $C_6H_4(NO_2)CHO_2NO_2$.

227. H. Becker: Symmetrisches Nitrotoluidin.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt von W. Staedel.]

(Eingegangen am 1. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie oben gezeigt, verhält sich *m*-Kresol beim Nitriren ganz ähnlich wie Phenol. Es entstehen ein flüchtiges und ein nichtflüchtiges Nitro-*m*-Kresol, welches wohl dem *o*- und *p*-Nitrophenol entsprechen. Um zu einem dem *m*-Nitrophenol Bantlin's entsprechenden *m*-Nitro-*m*-Kresol zu gelangen, schien das von mir zuerst beschriebene *s*-Dinitrotoluol[1]) das geeigneste Ausgangsmaterial. Nach bekannten Methoden konnte hier verfahren werden. Ich habe Hrn. H. Becker veranlasst, zunächst die ersten Studien dieser Umwandlung zu studiren, da dieselben in den Kreis von Reaktionen gehörte, welche sich Hr. Becker zu untersuchen vorgenommen hat. Alkoholisches Schwefelammonium wirkt leicht und wenn in berechneter Menge angewandt recht glatt auf *s*-Dinitrotoluol ein. Ohne des Näheren auf die Beschreibung der Versuche einzugehen, will ich nur bemerken, dass man mit Leichtigkeit das *s*-Nitrotoluidin erhält. Dasselbe bildet gelbrothe Nadeln, in heissem Wasser löslich und bei 95° schmelzend. Mit Salzsäure giebt es ein in grossen Prismen krystallisirendes Chlorhydrat, welches in Wasser leicht löslich ist und beim Liegen neben Kalihydrat unter einer Glocke Wasser- und Salzsäure verliert. Mit Benzoylchlorid reagirt das neue Nitrotoluidin heftig; es entsteht eine aus Alkohol schön krystallisirende bei 177° schmelzende Benzoylverbindung. Hr. Becker beabsichtigt diese Verbindung und ihre Abkömmlinge genauer zu untersuchen und ich möchte ihm durch die vorliegende Mittheilung dieses Arbeitsfeld reserviren.

Darmstadt, den 29. April 1882.

[1]) Diese Berichte XIV, 901.

228. Th. Weyl: Ueber die Darstellung von metallischem Kupfer für die Elementaranalyse.

[Aus dem physiologischen Institute zu Erlangen.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Darstellung von metallischem Kupfer durch Reduktion von Kuperoxyd im Wasserstoffstrome verdichtet sich, wie seit Langem bekannt, auf dem Metall eine nicht unbeträchtliche Menge von Wasserstoff, welche die Resultate der Elementaranalysen beeinträchtigt.

Bisher versuchte man diesen Fehler auf doppelte Art zu eliminiren. Man erhitzt das reducirte Kupfer vor dem Gebrauche im Luftbade[1]), oder glüht nach Ritthausen's Vorschlag das mit Wasserstoff behandelte Kupfer in einem starken Strome von Kohlensäure.

Man vermeidet die Verdichtung des Wasserstoffs am besten, wenn man die Reduktion des Kupferoxydes durch die Dämpfe der Ameisensäure herbeiführt.

Da mir diese Methode bei einer grösseren Zahl von Elementaranalysen gute Dienste leistete, gestatte ich mir der Gesellschaft deren Details mitzutheilen.

Ein Erlenmeyer'scher Kolben von 90 ccm Inhalt wird mit ca. 40 ccm Ameisensäure von 1.06 specifischem Gewicht gefüllt und mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung geht ein Sicherheitsrohr bis auf den Grund des Kolbens. In der zweiten Bohrung steckt ein mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidendes Rohr, welches den Kolben mit dem Verbrennungsrohre und ihrem Inhalte, dem Kupferoxyd, verbindet. Das Verbindungsrohr zwischen Kolben und Kupferoxyd besteht aus schwer schmelzbarem Glase. Es sei weit, aber möglichst kurz.

Gummistopfen und Kautschukverbindungen sind durchaus zu vermeiden.

Ist das im Rohre befindliche Kupferoxyd tüchtig vorgewärmt[2]), so wird die Ameisensäure zum Kochen erhitzt und das Verbindungsrohr mit einem »Schwanz«-Brenner auf 100° erwärmt und erhalten. Versäumt man letzteres, so condensiren sich die Dämpfe der Säure und bewirken, wenn sie in Tropfenform in die mit Kupferoxyd gefüllte, heisse Röhre eintreten, leicht ein Zerplatzen derselben.

Nach kurzer Zeit beginnt die Reduktion. Ist sie beendet, was für eine Schicht Kupferoxyd von 45 cm Länge ungefähr 20 Minuten

---

[1]) Oder nach Pflüger im Vacuum (Pflüger's Archiv 18, 117, auch Zeitschr. für analyt. Chem. 18, 301 (1879).

[2]) Die Temperatur darf nicht zu hoch steigen.

in Anspruch nimmt, so schickt man durch das jetzt stärker erhitzte Verbrennungsrohr ungefähr 20 Minuten lang einen starken Strom trockner Kohlensäure, lässt im Kohlensäurestrom erkalten und bewahrt das reducirte Kupfer in der gut verschlossenen Verbrennungsröhre zum Gebrauche auf.

Ein auf diese Weise reducirtes Kupfer ist rein metallisch und frei von Wasserstoff. Man braucht es vor der Benutzung nicht von neuem zu erwärmen, wenn es vor nicht zu langer Zeit dargestellt und gut verschlossen aufbewahrt wurde.

Ich habe die Ameisensäure durch eine andere Flüssigkeit von niedrigerem Siedepunkt zu ersetzen versucht. Von den mir zu Gebote stehenden Körpern erwies sich aber keiner so wirksam als die Ameisensäure.

Erlangen, 27. Mai 1882.

---

229. A. Ladenburg: Zerlegung des Tropins.

IV. Mittheilung.

(Eingegangen am 12. Mai.)

In meiner letzten Mittheilung [1]) findet sich ein kleiner Irrthum, den ich zunächst berichtigen will. Es hatte sich nämlich in die Berechnung der Analyse des Dibrommethylpyridins ein Fehler eingeschlichen, den ich erst nach der Veröffentlichung bemerkt habe. Die richtigen Resultate der Analyse gebe ich in folgendem:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5Br_2N$
C	27.66	28.68 pCt.
H	1.96	2.00 »
N	5.32	5.5 »

Das daraus dargestellte Platinsalz gab bei der Analyse 21.7 pCt. Platin, während die Formel $(C_6H_5Br_2N)_2PtCl_6H_2$ 21.37 pCt. Platin verlangt.

Daraus geht hervor, dass ich kein ganz reines Dibrommethylpyridin in Händen hatte, sondern dass dasselbe mit einer kohlenstoff- und wasserstoffärmeren Verbindung gemengt war. Diese letztere musste, da das Ganze durchaus den Eindruck eines einheitlichen Produkts machte, dem Dibrommethylpyridin sehr nahe stehen, und dies führte mich zur Vermuthung, in dem analysirten Präparat sei neben Dibrommethylpyridin das diesem so frappant gleichende Dibrompyridin enthalten gewesen.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1028.

Es erschien nun für die mir vorliegende Frage nach der Constitution des Tropins von Wichtigkeit, womöglich reines Dibrompyridin aus dem Tropidin zu erhalten, da hierdurch die letzten Zweifel, die noch über den Zusammenhang des Tropins mit dem Pyridin bleiben konnten, schwinden mussten.

Ich habe daher die Zerlegung des Tropidins durch Brom einem weiteren Studium unterworfen und zwar musste ich mir sagen, dass durch Anwendung grösserer Mengen von Brom eventuell auch die Methylgruppe des Dibrommethylpyridins aus dem Molekül abgespalten werden würde. Ich hatte nun meine früheren Versuche zumeist unter Anwendung von etwa 3 Molekülen Brom auf ein Molekül Tropidin ausgeführt, und zwar weil die ersten Röhren, die auf 5 Moleküle Brom 1 Molekül Tropidin enthielten, ein sehr mangelhaftes Resultat ergeben hatten.

Ich steigerte nun die Brommenge auf 4 Moleküle und fand, dass selbst diese bei mehrstündigem Erhitzen auf 165° mit einem Molekül trockenem bromwasserstoffsaurem Tropidin vollständig verbraucht wurde. Die Verarbeitung des Produkts geschah wie früher, und es wurde neben Aethylenbromür wieder ein krystallinischer Körper erhalten, der mit Aether aufgenommen wurde und nach dem Verdunsten desselben in hübschen Nadeln zurückblieb. Diese wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und schmolzen dann sehr scharf zwischen 108° und 109°, also wenig höher als früher. Die Analyse ergab jetzt:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3Br_2N$	$C_6H_5Br_2N$
C	26.10	25.32	28.68 pCt.
H	1.96	1.26	2.00 »

Daraus geht hervor, dass meine Vermuthung der Sachlage entsprach und dass bei Anwendung eines Bromüberschusses reines Dibrompyridin zu erwarten stand.

Ich liess daher jetzt 5 Moleküle besonders getrocknetes Brom auf 1 Molekül trocknes Tropidinbromhydrat einwirken und zwar auch wieder bei einer Temperatur von 165°, welche vollständig hinreicht, alles Brom in Reaktion zu bringen. Bei der Destillation im Dampfstrom wurden ansehnliche Mengen von Aethylenbromür (Dampfdichte auf H = 2 berechnet 187, gefunden 183) und etwa 1.3 g des krystallinischen Körpers (aus 8 g Tropidin) gewonnen. Der letztere hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers in schönen weissen Nadeln. Da dieselben eventuell noch immer kleine Mengen der Methylverbindung enthalten konnten, so wurden sie aus heissem Alkohol umkrystallisirt, was bei der sehr verschiedenen Löslichkeit in heissem und kaltem Alkohol auch ohne grossen Verlust möglich war. So wurde die Verbindung in blendend weissen, langen, breiten, flachen Prismen erhalten, die nach dem Trocknen stark glänzend wurden.

(Nach Hofmann krystallisirt das Dibrompyridin aus Alkohol oft in langen Bändern. Das von mir aus Piperidin dargestellte Dibrompyridin krystallisirte in feinen Prismen und breiten Blättern.) Der Schmelzpunkt lag jetzt bei 110.5° (Hofmann giebt 109°—110° an) und die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3Br_2N$
C	25.65	25.32 pCt.
H	1.62	1.26 »
N	5.81	5.9 »
Br	68.01	67.52 »

Diese Verbindung wurde auch in ihren übrigen Eigenschaften mit dem Dibrompyridin verglichen und damit übereinstimmend gefunden. Sie wird, wie dieses, weder durch siedende Lösung von Kaliumpermanganat, noch beim Kochen mit rauchender Salpetersäure verändert, sie giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine farblose Lösung, aus der sie durch Wasser wieder ausfällt, sie sublimirt ausserordentlich leicht in sehr hübschen Nadeln, löst sich in kaltem Wasser so gut wie nicht und nur wenig in kaltem Alkohol, ist dagegen in kochendem Alkohol und in Aether leicht löslich. In concentrirter Salzsäure löst sie sich sehr leicht und wird durch Wasser wieder in Nadeln ausgefällt. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid beim Verdunsten ein in hübschen Tafeln krystallisirendes Doppelsalz, das ich im Aussehen ganz übereinstimmend gefunden habe mit dem Platinsalz von Dibrompyridin aus Piperidin.

Es kann also an der Identität des aus Tropidin gewonnenen Körpers mit Dibrompyridin kein Zweifel sein. Da nun auch gleichzeitig Aethylenbromür auftritt, so ist dadurch erwiesen, wie ich auch in meiner letzten Mittheilung bereits darthat, dass das Tropidin: Aethylenhydromethylpyridin

$$C_5H_6(C_2H_4)NCH_3$$

ist. Dadurch hat die Vermuthung, die ich schon vor 3 Jahren in meiner ersten Abhandlung über einen Zusammenhang zwischen Collidin und Tropidin ausgesprochen habe, eine gewisse Bestätigung gefunden, und es bleibt mir als Abschluss meiner Arbeiten über Atropin noch die Synthese des Tropins aus Pyridin oder Piperidin übrig.

Die Erfolge, welche die Einwirkung des Brom auf Tropidin hatten, veranlassten mich, auch das Coniin, welches nach Hofmann als ein Homologes des Piperidin aufgefasst werden kann, in ähnlicher Weise zu zerlegen. Es ist mir aber bisher nicht gelungen, daraus Dibrompyridin abzuspalten, obgleich ich den Versuch schon mehrfach variirt habe. Ich will übrigens bemerken, dass ich diese Versuche noch weiter verfolge.

---

230. A. Ladenburg: Die Alkine.

III. Mittheilung [1]).

(Eingegangen am 12. Mai.)

Zunächst theile ich hier einige Thatsachen mit, welche zur Ergänzung der früheren Angaben dienen sollen.

I. Piperäthylalkin geht durch Chlorbenzoyl leicht in ein Alkeïn über. Man gewinnt das Chlorhydrat des Benzoylpiperäthylalkeïns bequem in der Weise, dass man mit trocknem Aether verdünntes Benzoylchlorid zu einer ätherischen Lösung des Alkins tropfen lässt, wodurch sich das salzsaure Salz der neuen Base sofort als schneeweisse krystallinische Masse ausscheidet. Dieselbe wurde durch Filtriren vom Aether getrennt und in Wasser gelöst.

Die wässrige Lösung giebt mit nicht zu verdünnter farbloser Jodwasserstoffsäure (oder Jodkaliumlösung) einen blättrig krystallinischen Niederschlag, der einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, das jodwasserstoffsaure Benzoylpiperäthylalkeïn in glänzenden Blättchen lieferte. Dasselbe wurde im Vacuum getrocknet und analysirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{19}NO_2HJ$
C	46.94	46.63 pCt.
H	5.45	5.54 »
J	34.99	35.18 »

Platinchlorid erzeugt in der Lösung des Chlorhydrats dieser Base einen amorphen Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in seideglänzenden verfilzten Nadeln gewonnen wird. Nach dem Trocknen bei 100° gab dieses Doppelsalz folgende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{19}NO_2$, PtH_2Cl_6
C	38.62	38.41 pCt.
H	4.93	4.59 »
Pl	22.22	22.22 »

Auch das Pikrat ist ein amorpher Niederschlag, der aus heissem Wasser krystallinisch erhalten wird.

II. Das Phenylglycolylpiperpropylalkeïn wurde aus mandelsaurem Piperpropylalkin durch häufiges Eindampfen der wässrigen mit wenig Salzsäure versetzten Lösung erhalten. Nach einigen Tagen wird das Produkt stark mit Wasser verdünnt und mit Goldchlorid gefällt.

Das Goldsalz fällt ölig aus und erstarrt erst nach einigen Wochen zu einer compacten krystallinischen Masse. Diese wird mit Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat fast farblos war, dann im Vacuum getrocknet und analysirt:

---

[1]) Vergl. diese Berichte XIV, 1876, p. 2406.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{23}NO_3, AuCl_4H$
C	30.86	31.18 pCt.
H	4.2	3.9 »
Au	31.74	31.85 »

III. Acetylpiperpropylalkeïn erhält man durch Einwirkung von Chloracetyl auf Piperpropylalkin in ätherischer Lösung. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der Rückstand in Wasser gelöst. Diese Lösung giebt mit $AuCl_3$ sofort einen krystallinischen Niederschlag, der filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wurde. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{16}NO(C_2H_3O), AuCl_4H$
C	23.12	22.91 pCt.
H	4.01	3.79 »
Au	37.31	37.45 »

Die Versuche aus diesem Golddoppelsalz andere krystallinische Salze der Base darzustellen, sind mit einer einzigen Ausnahme gescheitert: das Oxalat lässt sich in schönen Krystallen gewinnen, welche man am besten durch Zerlegung des Chlorhydrats mit oxalsaurem Silber erhält. Die Analysen dieses Salzes haben aber keine brauchbaren Zahlen geliefert.

IV. Das Cinnamyltriaethylalkeïn ist früher schon (s. diese Berichte XIV, 1879) erwähnt und sein Pikrat beschrieben und analysirt. Das Chlorhydrat des Alkeïns bildet sich aus zimmtsaurem Triäthylalkin bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure. Nach einigen Tagen wird das Produkt mit Wasser verdünnt, die freie Zimmtsäure durch Schütteln mit Aether entzogen und die wässrige Lösung mit Goldchlorid gefällt. Es entsteht ein öliger Niederschlag, der aber bald zu compacten krystallinischen Massen erstarrt. Zur Reinigung wurde das Salz nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, im Vacuum getrocknet und analysirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{21}NO_2AuCl_4H$
C	31.21	30.72 pCt.
H	3.93	3.75 »
Au	33.27	33.49 »

Dieselbe Base liefert auch krystallinische und leicht lösliche Salze mit Brom- und Jodwasserstoffsäure.

V. Das Chlorhydrat des Benzoylconyläthylalkeïn entsteht durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Conyläthylalkin in ätherischer Lösung als weisse lockere krystallinische Masse. Es ist in Wasser äusserst löslich und krystallisirt daraus erst nach monatelangem Stehen. Die Lösung des Salzes giebt mit verdünnter farbloser Jodwasserstoffsäure einen weissen käsigen Niederschlag, der aus heissem

Wasser in perlmutterglänzenden kleinen Blättchen gewonnen wird. Nach dem Trocknen im Vacuum gaben sie bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{26}NO_2HJ$
C	50.54	50.68 pCt.
H	6.10	6.46 »
J	31.43	31.44 »

Das Benzoylconyläthylalkeïn ist ferner durch ein krystallisirtes Platindoppelsalz und Pikrat charakterisirt.

VI. Schon früher wurde erwähnt, dass das Diäthylpropylalkin sich mit Jodmethyl unter explosionsartiger Heftigkeit verbindet, doch wurden über das Produkt noch keine näheren Angaben veröffentlicht. Dasselbe ist ein fester Körper, der in Wasser ungemein löslich ist. Er wurde zur näheren Charakterisirung durch Schütteln mit AgCl in ein Chlorid verwandelt und dieses in concentrirter Lösung mit Platinchlorid versetzt. Nach einiger Zeit krystallisirt ein hübsches Doppelsalz aus, das nach dem Waschen mit Aetheralkohol und Trocknen bei 100° der Analyse unterworfen wurde:

	Gefunden	Ber. für $(C_{17}H_{17}NOCH_3Cl)_2PtCl_4$
Pt	27.73	27.82 pCt.

Auch das entsprechende Golddoppelsalz lässt sich in krystallinischem Zustand gewinnen.

Alkinjodüre.

Vor einem Jahre etwa habe ich gezeigt, dafs das Tropin unter dem Einflusse von rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor in ein Dijodür verwandelt wird, welches sich, wie das Jodhydrat, einer jodhaltigen Base verhält. Diese Reaktion brachte mich auf den Gedanken, dass das Tropin eine Hydroxylgruppe enthalte und führte mich dann zur Darstellung der Alkine. Andererseits musste ich aber nun auch erwarten, bei diesen die Eigenschaft, durch Jodwasserstoff in das Jodhydrat von jodhaltigen Basen verwandelt zu werden, wiederzufinden, was durch den Versuch vollständig bestätigt wurde.

I. Piperpropylalkinjodür wird erhalten, wenn man das Alkin (4 Theile) mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (14—15 Theile) und amorphem Phosphor (1 Theil) einige Stunden auf 140—150° erhitzt. Der Röhreninhalt erstarrt nach dem Erkalten vollständig zu farblosen Krystallen, und einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser genügt, um die Verbindung rein zu erhalten. Nach dem Trocknen im Vacuum ward sie analysirt.

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_8H_{19}NJ_2$	$C_8H_{17}NJ_2$
C	25.49	25.48	25.57	25.07	25.20 pCt.
H	4.83	5.04	4.94	4.96	4.47 »
J	66.10	—	—	66.20	66.58 »

Auch hier wie beim Tropin entscheidet die Analyse nicht vollständig zwischen den zwei Formeln, die sich um 2 Atome Wasserstoff unterscheiden, doch erscheint die letztere Formel viel wahrscheinlicher. Dann würde die Zersetzung nach folgender Gleichung verlaufen sein:

$$\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_3H_6(OH)\end{matrix}N + 2HJ + P + 2H_2O = \begin{matrix}C_5H_{10}\\C_3H_6J\end{matrix}NHJ + PO_3H_3 + 3H.$$

Selbstverständlich wird ein Theil der phosphorigen Säure in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff gespalten, wie es bei der Reaktion auf Tropin auch der Fall ist, und daher öffnen sich die Röhren stets unter starkem Knall.

Das Piperpropylalkinjodür krystallisirt in farblosen langen Prismen, es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich. Beim Digeriren der wässrigen Lösung mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Chlorsilber wird alles Jod gegen Chlor ausgetauscht und die vom Jodsilber filtrirte Lösung enthält ein sehr leicht lösliches Chlorür. Die wässrige Lösung desselben liefert mit Goldchlorid ein zunächst öliges Doppelsalz, das aber bald zu prachtvollen langen Blättern erstarrt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{19}NCl_2AuCl_3$	Berechnet für $C_8H_{17}NCl_2AuCl_3$
C	19.33	19.10	19.20 pCt.
H	3.66	3.7	3.34 »
Au	39.62	39.06	39.22 »

II. Das Piperäthylalkinjodür wurde in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung erhalten und gereinigt. Sie bildet schneeweisse glänzende Blättchen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{17}NJ_2$	Berechnet für $C_7H_{15}NJ_2$
C	23.18	22.83	22.94 pCt.
H	4.53	4.62	4.01 »
J	68.52	68.75	69.13 »

Dieses Jodür tauscht beim Schütteln mit Chlorsilber nur ein Atom Jod gegen Chlor aus. Die von den Silbersalzen getrennte Lösung liefert durch Goldchlorid einen krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Wasser in hübschen Nadeln krystallisirt. Das Platinsalz ist leichter löslich und krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung in gelbrothen verfilzten Nadeln. Nach dem Trocknen bei 100° gab es folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{17}NJCl)_2PtCl_4$	Berechnet für $(C_7H_{15}NJCl)_2PtCl_4$
C	19.23	18.88	18.97 pCt.
H	3.64	3.82	3.44 »
Pt	22.03	21.85	21.95 »

III. Das Triäthylalkinjodür ebenso dargestellt und gereinigt krystallisirt in glänzenden Blättchen oder beim langsamen Verdunsten in gut ausgebildeten Tafeln. Die Analyse der im luftverdünnten Raum getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NJ_2$	$C_8H_{15}NJ_2$
C	20.66	20.16	20.28 pCt.
H	4.68	4.75	4.22 »
J	71.40	71.15	71.55 »

Versuche zur Darstellung von Alkidinen.

Die grosse Leichtigkeit, mit der sich Tropin in Tropidin verwandelt, welches quantitativ daraus dargestellt werden kann, liess die Erwartung berechtigt erscheinen, auch aus den Alkinen durch wasserentziehende Mittel sauerstofffreie Basen zu erhalten, welche als Alkidine bezeichnet werden könnten. Allein trotz vielfacher Versuche habe ich bis jetzt keine allgemeine Methode zur Herstellung derartiger Verbindungen gefunden, es ist mir sogar nur in einem einzigen Fall gelungen, kleine Mengen einer Base zu erhalten, die nach den Analysen ihres Goldsalzes ein Molekül Wasser weniger enthält, als das Alkin, aus dem sie gewonnen worden war. Immerhin sind auch die anderen Versuche nicht ganz resultatlos verlaufen, so dass ich sie hier kurz erwähnen will.

I. Behandelt man Piperpropylalkin in concentrirter Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie Tropin, wenn man es in Tropidin verwandeln will, so bleibt fast alles Alkin unverändert.

II. Erhitzt man Piperpropylalkin mit rauchender Salzsäure auf 170—180°, übersättigt das Produkt mit Kali und schüttelt mit Aether aus, so hinterlässt die ätherische Lösung nur eine sehr kleine Menge Base (Sdp. 115—150), in der vielleicht Spuren von Alkidin enthalten sind.

III. Piperpropylalkin wurde mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 170—180° erhitzt. Der Röhreninhalt, welcher viel Perjodid enthielt, wurde mit Kali übersättigt und der Destillation unterworfen. Aus dem Destillat wurde die Base durch Kali abgeschieden und über Kali getrocknet. Durch wiederholte fraktionirte Destillation liess sich eine zwischen 147—151° siedende Portion abscheiden. Diese hatte also den Siedepunkt des Propylpiperidins (vergl. diese Berichte XIV, 1342) und besitzt auch dessen Zusammensetzung

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{17}N$
C	75.33	75.61 pCt.
H	13.32	13.39 »

Die Zersetzung ist also wenigstens theilweise nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\left.\begin{matrix} C_5\,H_{10} \\ C_3H_6(OH) \end{matrix}\right\rangle N + 3\,HJ = \left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_3H_7 \end{matrix}\right\} N,\ HJ + J_2 + H_2O.$$

Dieselbe Reaktion führte bei dem Triäthylalkin zu wesentlich anderen Resultaten. 2 Theile Alkin wurden mit 10 Theilen Jodwasserstoff vom specifischen Gewicht 1.51 und ½ Theil amorphen Phosphor 4 Stunden auf 200° erhitzt, der Inhalt des Rohrs wurde dann mit Wasser verdünnt, vom zurückgebliebenen Phosphor filtrirt und mit Kali destillirt. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Die concentrirte Lösung giebt mit Goldchlorid ein krystallinisches Doppelsalz, das aus heissem Wasser in goldgelben Prismen erhalten wird. Diese schmelzen nach dem Trocknen bei 138—140°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{13}NAuCl_4H$
C	16.97	16.44 pCt.
H	3.78	3.2 »
Au	44.77	44.71 »

Danach scheint hier wirklich das Alkidin vorzuliegen, das übrigens vorläufig noch nicht weiter untersucht wurde. Ich behalte mir diese Untersuchung für später vor und bemerke nur noch, dass das Alkidin als Vinyldiäthylamin $\begin{matrix} C_2H_3 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}N$ aufzufassen ist.

IV. Piperpropylalkinjodür wurde mit concentrirter Kalilösung destillirt. Das Destillat wurde mit Aether geschüttelt und von der ätherischen Lösung der Aether nach dem Trocknen abdestillirt. Beim Fraktioniren ging unter 200° nur wenig über. Der im Destillationsgefäss bleibende Rest war ein in Wasser unlösliches gelbes Oel. Dasselbe wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und in Platin- und Golddoppelsalz verwandelt. Beide sind schwer löslich, das Platinsalz fällt direkt krystallinisch aus, das Goldsalz fällt amorph, wird aber nach dem Lösen auf heissem Wasser krystallinisch erhalten. Beide Salze wurden nach dem Trocknen bei 100° analysirt.

Platinsalz.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{26}N_2PtCl_6H_2$
C	25.31	25.21 pCt.
H	4.93	4.52 »
Pt	31.10	31.41 »

Goldsalz.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{26}N_2 2AuCl_4H$
C	17.96	17.58 pCt.
H	3.44	3.04 »
Au	44.12	44.21 »

Die Base hat daher die Formel $C_{13}H_{26}N_2$. Sie ist zweisäurig und ist offenbar ein Propylendipiperidin, dem Aethendipiperidyldiamin von Brühl (diese Berichte 1871, 738) analog.

Die beschriebene Zersetzung wird durch die Gleichung dargestellt:

$$2\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_3H_6J\end{matrix}\right\}NHJ + 2KHO = \left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_3H_6\\C_5H_{10}\end{matrix}\right\}N_2 + C_3H_6 + 2H_2O + 2KJ.$$

Um die Base selbst zu isoliren, wurde das Alkinjodür mit festem Kali destillirt und das Destillat über Kali getrocknet und fraktionirt. So wurde eine kleine Menge einer zwischen 300° und 315° siedenden Base erhalten, deren Analyse nur annähernd mit der Formel $C_{13}H_{26}N_2$ übereinstimmt.

	Gefunden	Berechnet
C	72.84	74.28 pCt.
H	12.41	12.38 »

V. Triäthylalkinjodür wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt. Das von den Silbersalzen getrennte Filtrat wurde der Destillation unterworfen. Das Destillat war Anfangs schwach alkalisch, wurde aber bald neutral und erst zuletzt ging eine stark alkalische Flüssigkeit über. Diese, mit Salzsäure neutralisirt, gab ein schwer lösliches Goldsalz, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet wurde. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{24}N_2 2AuCl_4H$
C	14.65	14.13 pCt.
H	3.83	3.05 »
Au	46.01	46.18 »

Demnach scheint die Base Aethenteträthyldiamin $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}N_2$ zu sein.

Schliesslich will ich nicht verfehlen, Herrn Dr. Klein, meinem Privatassistenten, durch dessen Fleiss und Eifer auch diese Untersuchungen wesentlich gefördert wurden, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

231. C. F. Roth: Ueber Glycoline und Glycoleïne.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Hr. Prof. Ladenburg veranlasste mich Körper darzustellen, die den von ihm entdeckten »Alkinen« und »Alkëinen« analog constituirt sind.

Bei der Darstellung dieser Verbindungen ging Hr. Prof. Ladenburg von den Chlorhydrinen zweiatomiger Alkohole aus (Aethylen-Propylenchlorhydrin), auf welche er secundäre Basen (Dimethyl-

Diaethylamin, Piperidin) einwirken liess. Er erhielt so tertiäre Basen, die ausserdem noch die Eigenschaften eines Alkohols besitzen und nannte diese Basen »Alkine», deren Aether »Alkëine«. [Diese Berichte XIV, 1876 und 2406.]

Durch Einwirken secundärer Basen auf das Monochlorhydrin des Glycerins gelang es mir Basen darzustellen, welche tertiär sind und ausserdem die Eigenschaften eines zweiatomigen Alkohols besitzen. Ich schlage vor, diese Basen »Glycoline« (aus Glycol und Amin) und deren Aether Glycolëine zu nennen.

Piperpropylglycolin.

Gleiche Molecüle Piperidin und Monochlorhydrin wurden in einem Rohre 6—8 Stunden lang bei 100° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand in einer blättrig-krystallinisch erscheinenden zähen Masse, die in Wasser leicht löslich war. Aus dieser Lösung wurde das freie Glycolin durch überschüssiges Kalihydrat abgeschieden. Es schwamm als ölige Schicht auf der kalischen Lösung und der gelöste Rest des Glycolins wurde dieser durch Schütteln mit Chloroform entzogen.

Die chloroformische Lösung wurde über trockenem Kaliumcarbonat getrocknet und das Chloroform abdestillirt. Das Glycolin blieb als ein dickfliessender brauner Syrup zurück, dem ein deutlich wahrnehmbarer Geruch nach Piperidin anhaftete. Nach kurzer Zeit war der Syrup in eine feste Krystallmasse verwandelt[1]), welche sich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol leicht, in Aether schwerer löste.

Zum Umkrystallisiren derselben schien Benzol am Geeignetsten. In heissem Benzol lösten sich die Krystalle nicht schwer und fielen beim Erkalten in gelb gefärbten Blättchen wieder aus, welche einen schwachen Piperidingeruch besassen. Diesen verloren sie selbst nach häufigem Umkrystallisiren nicht ganz und eine Analyse bewies, dass sie noch verunreinigt seien.

Der ihnen anhaftende Piperidingeruch und die heftige Neigung des Piperidins an der Luft kohlensaures Salz zu bilden, liess in der Verunreinigung kohlensaures Piperidin vermuthen. Durch Umkrystallisiren der Krystalle aus absolutem Aether, in welchem sie sehr schwer löslich, gelang es die Krystalle farb- und geruchlos zu erhalten.

Die seideglänzenden, zarten leichten Krystallblättchen des Glycolins wurden über Paraffin im Exsiccator getrocknet, dann analysirt.

---

[1]) Bei einem ersten Versuch der Glycolindarstellung war das Glycolin der kalischen Lösung mit Aether entzogen. Der Rückstand der ätherischen Lösung krystallisirte aber nicht, sondern liess sich fraktioniren. Im Vacuum ging das Glycolin bei 195 mm Druck zwischen 223—227° unzersetzt, als eine farblose syrupsdicke Flüssigkeit über, die nicht erstarrte.

Für die Formel $C_8H_{17}NO_2$

	Berechnet	Gefunden
C	60.37	60.83 pCt.
H	10.70	10.80 »

Goldchlorid gab mit dem Chlorhydrat des Glycolins ein mässig schwer lösliches Doppelsalz, welches auf dem Wasserbade getrocknet wurde und zarte gelbgefärbte glanzlose Nadeln bildete.

Die Goldbestimmung auf die Formel $C_8H_{17}NO_2HClAuCl_3$

	Berechnet	Gefunden
Au	39.41	39.22 pCt.

Die Elementaranalyse auf dieselbe Formel

	Berechnet	Gefunden
C	19.36	19.55 pCt.
H	3.62	3.46 »

Die Halogenwasserstoffsäuren geben mit Ausnahme von Bromwasserstoffsäure keine krystallisirten Salze. Das bromwasserstoffsaure Salz wurde in dicken, farblosen, ziemlich grossen schiefen Tafeln erhalten, die in Wasser leicht löslich waren. Sie enthielten auf die Formel $C_8H_{17}NO_2HBr$

	Berechnet	Gefunden
Br	33.33	33.28 pCt.

Aether des Piperpropylglycolins mit Säurechloriden darzustellen gelang nicht. Angewandt wurden hierzu Benzoyl- und Acetylchlorid. Wohl wurden nach Einwirkung der Säurechloride Produkte erhalten, die auf die Bildung neuer Verbindungen schliessen liessen, da ihre Reaktionen gegen Gold-Platinchlorid und Pikrinsäure andere waren, als die des Glycolins selbst. Es war jedoch nicht möglich, ein analysirbares Salz zu erhalten und die Aetherbildung zu beweisen.

Das mit Benzoylchlorid erhaltene Produkt lieferte harzige, nicht umzukrystallisirende Platindoppelsalze und Pikrate und ölige, nicht erstarrende Golddoppelsalze. Das mit Acetylchlorid erhaltene Produkt nur ungemein leicht lösliche Salze.

Diäthylpropylglycolin.

In einem Rohre wurden gleiche Molecüle Diäthylamin und Monochlorhydrin 5—6 Stunden lang bei 100° erhitzt. Aus dem erhaltenen, in Wasser leicht löslichen Produkte wurde das freie Glycolin durch Zersetzen mit Kalihydrat abgeschieden und der gelöste Rest desselben der kalischen Lösung durch Aether entzogen.

Der Rückstand der ätherischen Lösung war ein gelbgefärbter Syrup, der im lufterfüllten Raume unzersetzt destillirt werden konnte. Das reine Glycolin ging zwischen 233—235° über und bildete ein

farbloses dickflüssiges Oel, welches in Wasser, Aether, Alcohol und Chloroform nahezu gleich löslich war. Die Analyse ergab für die Formel $C_7H_{17}NO_2$

	Berechnet	Gefunden
C	57.53	57.72 pCt.
H	11.50	11.50 »

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas für dieselbe Formel:

	Berechnet	Gefunden
N	9.52	9.36 pCt.

Von den dargestellten Salzen des Glycolins war das Platindoppelsalz desselben am besten charakterisirt. Es wurde im Trockenschranke bei 90° getrocknet und bestand in rothgelben, festen Krystalltäfelchen.

Die Platinbestimmung für die Formel $(C_7H_{17}NO_2HCl)_2PtCl_4$

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.65	27.67 pCt.

Die Elementaranalyse für dieselbe Formel

	Berechnet	Gefunden
C	23.90	24.08 pCt.
H	5.12	5.24 »

Aether des Diäthylpropylglycolins.

Gleiche Molecüle des Glycolins und Benzoylchlorid wurden in ätherischen Lösungen in Reaktion gebracht, indem die Benzoylchloridlösung langsam unter Abkühlung in die Glycolinlösung getropft wurde. Nach vollendeter Reaktion wurde der Aether abdestillirt und das erhaltene farblose zähe dickflüssige Produkt in Wasser gelöst. Hierbei verwandelte sich das anhängende Benzoylchlorid zum grössesten Theil in Benzoësäure. Der Rest desselben konnte der wässrigen Glycoleïnlösung durch Schütteln mit alkoholfreiem Aether entzogen werden.

Das so erhaltene salzsaure Glycoleïn wurde mit überschüssigem Kaliumcarbonat zerlegt und das freie Glycoleïn als eine wenig gefärbte, dickfliessende Flüssigkeit erhalten. Gold- und Platinchlorid, sowie Schwefelsäure und die Halogenwasserstoffsäuren lieferten mit dem Glycoleïn keine krystallisirten Salze.

Nur das Pikrat wurde in schönen, glänzenden, gelbgefärbten, ungemein leichten, in Wasser sehr schwer löslichen Krystallblättchen erhalten, die bei 100° im Trockenschranke getrocknet wurden. Die Analyse derselben für die Formel $C_{14}H_{21}NO_3C_6H_2(NO_2)_3OH$:

	Berechnet	Gefunden
C	50.00	49.84 pCt.
H	5.00	5.14 »

die Stickstoffbestimmung nach Dumas:

	Berechnet	Gefunden
N	11.66	11.76 pCt.

Ein Glycolëin mit zwei Säureresten an Stelle zweier Hydroxylwasserstoffe zu erhalten gelang nicht.

Dimethylpropylglycolin.

Auf dem bereits mehrfach beschriebenen Wege wurde dieses Glycolin durch Einwirken von Dimethylamin auf Monochlorhydrin bei 100° erhalten.

Beim Zersetzen seiner salzsauren Lösung mit überschüssigem Kaliumcarbonat schied sich das freie Glycolin nicht ölig ab. Es war sehr leicht löslich und konnte erst durch sehr häufiges Ausschütteln mit Chloroform der kalischen Lösung entzogen werden.

Das Glycolin ging im lufterfüllten Raume bei einer Temperatur von 216—217° unzersetzt als eine farblose, syrupdicke, ölige Flüssigkeit über und war in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich.

Die Analyse gab für die Formel $C_5H_{13}NO_2$:

	Berechnet	Gefunden
C	50.42	50.31 pCt.
H	10.92	10.96 »

Die mit dem Glycolin dargestellten Salze waren mit Ausnahme des Platindoppelsalzes sehr leicht löslich. Obgleich das Platindoppelsalz immerhin noch so leicht löslich war, dass es nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte, liess es sich doch aus seiner concentrirten wässrigen Lösung durch Aether-Alkohol ausfällen. Es bildete glanzlose, amorphe, gelbgefärbte Flocken, die bei 100° getrocknet wurden.

Die Platinbestimmung für die Formel $(C_5H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$:

	Berechnet	Gefunden
Pt	30.07	30.09 pCt.

Die Elementaranalyse für dieselbe Formel:

	Berechnet	Gefunden
C	18.55	18.51 pCt.
H	4.33	3.83 »

Aether des Dimethylpropylglycolins.

Da es in erster Linie darauf ankam, einen Aether darzustellen, in welchem zwei Hydroxylwasserstoffe durch Säurereste vertreten sind, wurde zunächst darauf hingearbeitet.

Auf dem vorher beschriebenen Wege der Glycolëindarstellung wirkte Benzoylchlorid auf das Glycolin ein und es wurde durch Zersetzen des erhaltenen Productes mit Kaliumcarbonat ein neues, sich ölig auf der kalischen Lösung abscheidendes Product erhalten.

Dieses wurde nun direct mit überschüssigem Benzoylchlorid in Reaktion gebracht und eine Stunde lang im Oelbade bei 125° erhitzt. Durch Zersetzen des entstandenen salzsauren Glycolëins mittelst Kaliumcarbonat wurde das freie Glycolëin als ein öliger, braungefärbter, dickflüssiger Syrup erhalten.

Gleich dem Pikrat des Diäthylpropylglycolëin war auch hier das Pikrat das am Besten charakterisirte Salz. Es war in kaltem Wasser sehr schwer löslich, liess sich aus viel heissem Wasser gut umkrystallisiren und fiel beim Erkalten in schönen, zarten, gelbgefärbten, seideglänzenden Krystallblättchen aus. Sie schmolzen bei 112° und wurden bei 100° im Trockenschranke getrocknet.

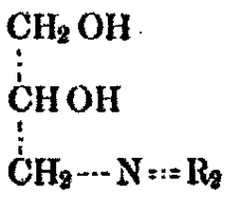
Die Analyse des Pikrats für die Formel

$$C_3H_{11}NO_2(C_6H_5CO)_2\,C_6H_2(NO_2)_3OH:$$

	Berechnet	Gefunden
C	54.00	54.10 pCt.
H	4.32	4.00 »

Somit ist es wenigstens gelungen, im Dimethylpropylglycolin die vorhandenen zwei Hydroxylgruppen zu constatiren.

Wenn es mir auch nicht gelang, dasselbe bei den beiden andern Glycolinen experimentell nachzuweisen, so lässt doch die Entstehungsweise der Glycoline keinen Zweifel, dass in ihnen zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind. Sie müssen die Formel



besitzen, in welcher R ein einwerthiges Radical wie Methyl, Aethyl oder R_2 das zweiwerthige Piperyl bezeichnet.

232. Max Pröpper: Einwirkung von rother Salpetersäure auf Acetessigäther und Monochloracetessigäther.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Da Herr Chancel[1]) kürzlich eine Abhandlung über die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Ketone bekannt gemacht hat, sehe ich mich zu der Mittheilung veranlasst, dass ich durch Behandeln von Acetessigäther und Monochloracetessigäther mit rother rauchender Salpetersäure zwei Produkte erhalten habe, die ich auf Grund der gemachten Analysen und Reaktionen für Nitrosoessigäther und resp. Monochlornitrosoessigäther halte.

Ich bezwecke mit dieser kurzen Notiz mir ein ungestöhrtes Arbeiten mit dem Nitrosoäther und seinen Substitutionsprodukten zu sichern.

Leipzig, Physik.-Chem. Inst. d. Univ. Leipzig, den 2. Mai 1882.

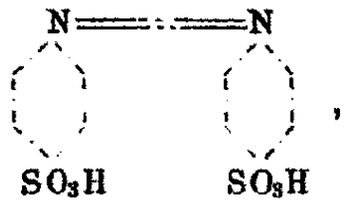
[1]) Compt. rend. 94. 399.

233. H. Limpricht: Ueber Azodisulfobenzolsäuren.

(Eingegangen am 9. Mai.)

Eine Notiz über diese Säuren ist schon von mir in diesen Berichten XIV, 1356 veröffentlicht worden und ich kann jetzt nach Untersuchungen von P. Rodatz Folgendes hinzufügen:

α-Azodisulfobenzolsäure, $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2$. Die Constitution dieser Säure ist



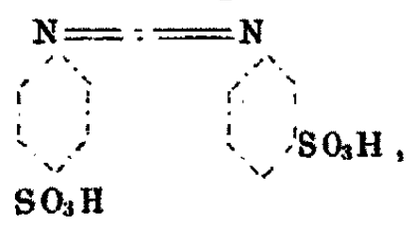
wie aus dem Verhalten gegen Salzsäure hervorgeht. Mit Salzsäure (1 Theil concentrirte Säure, 2 Theile Wasser) in zugeschmolzenen Röhren 2 Stunden auf 150° erhitzt, entstand eine dunkelbraune Masse, aus der durch wiederholtes Umkrystallisiren reine Paramidosulfobenzolsäure (Sulfanilsäure) in reichlicher Menge gewonnen wurde. Daneben hatten sich Kohlensäure und braune, schlecht charakterisirte Zersetzungsprodukte gebildet. Erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung

$$C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2 + 2H_2O = 2C_6H_4(NH_2)SO_3H + O_2,$$

so erklärt sich das Auftreten dieser letztgenannten Verbindungen leicht aus der Einwirkung des Sauerstoffes bei 150°.

Die α-Hydrazobenzoldisulfosäure, die nach einer früheren Angabe bei Einwirkung von Zinnchlorür auf die Azosäure entstehen sollte, ist — wie schon Laar (diese Berichte XIV, 1931) fand — Sulfanilsäure.

β-Azodisulfobenzolsäure, $C_{12}H_8N_2(SO_3H)_2$. Diese zugleich mit der α-Säure entstehende Verbindung hat die Constitution:



denn mit Salzsäure auf 150° erhitzt, findet Zerlegung in Para- und Metaamidosulfobenzolsäure statt. Die β-Azodisulfobenzolsäure wird auch bei der Oxydation eines Gemenges gleicher Moleküle Para- und Metaamidosulfobenzolsäure mit übermangansaurem Kalium neben der α-Säure und der von Mahrenholtz und Gilbert (Ann. Chem. Pharm. 202, 301) beschriebenen Azosäure erhalten. — Mannigfach abgeänderte Versuche haben es wahrscheinlich gemacht, dass die

β-Azodisulfobenzolsäure mit Zinnchlorür eine Hydrazosäure liefert, jedoch konnte eine zur Feststellung ihrer Eigenschaften genügende Menge nicht gewonnen werden.

Ueber mehrere von P. Rodatz untersuchte Brom-Azodisulfobenzolsäure werde ich demnächst berichten.

Greifswald, 8. Mai 1882.

---

234. Edmund O. von Lippmann: Ueber das Vorkommen von α-Oxyglutarsäure in der Melasse.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über das Auftreten gewisser, der Krystallisation des Zuckers schädlicher Calciumsalze in den Kalksaccharaten, welche nach den verschiedenen Methoden der Melassenentzuckerung im Grossbetriebe gewonnen werden, habe ich das Vorkommen von Arabinsäure in denselben nachgewiesen[1]) und mich hierzu der vortrefflichen, von Bodenbender und Pauly[2]) zuerst angegebenen Methode bedient, deren Grundzüge hier nur kurz wiederholt seien.

Den trockenen, gut zerriebenen Zuckerkalk rührt man mit sechs Theilen siedenden Wassers an und neutralisirt ihn, unter fortwährendem Schütteln, durch Einleiten von Kohlensäure; hierauf wird die Flüssigkeit aufgekocht, abfiltrirt, durch Zusatz von etwas Knochenkohle entfärbt und mit Bleiessig in geringem Ueberschuss versetzt, wobei eine nur geringe Fällung entsteht. Man entfernt dieselbe und verwandelt hierauf die Kalksalze durch etwas überschüssiges Ammoniak und neuerliches Einwirken von Kohlensäure in die entsprechenden Ammoniumsalze. Das Filtrat, mit viel Bleiessig versetzt, giebt beim Zugiessen einer grösseren Menge starken Alkohols eine massige Fällung, die nach einiger Zeit krystallinische Struktur annimmt; das gefällte Bleisalz wird abfiltrirt, ausgewaschen, bis es ganz zuckerfrei ist, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die so erhaltene Lösung der freien Säuren dampft man stark ein und versetzt dieselbe mit viel absolutem Alkohol und Aether, wobei eine syrupöse, sehr zähe, dickflüssige Masse ausfällt, die jedoch bei längerem Stehen fest wird und sich dann leicht auswaschen lässt; die feste Substanz besteht fast ausschliesslich aus Glutaminsäure, während der ihr anhaftende klebrige Syrup die Arabinsäure enthält.

---

[1]) Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie, 1880, 342.

[2]) Oesterreichische Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie, 1877, 738.

Die alkoholisch-ätherische Mutterlauge, die stark sauer reagirt, hinterlässt beim Abdampfen einen gelben Syrup, der nicht krystallisirt und sich beim Erwärmen unter Bräunung zersetzt; Bodenbender und Pauly versuchten vergeblich durch Neutralisation mit Kalk, Baryt oder Kupferoxyd ein krystallisirtes Salz zu gewinnen. Durch Ausschütteln mit Aether erhielten sie nur eine geringe Menge einer gelben dickflüssigen Säure, die beim Erwärmen, unter Entwicklung von Ameisensäure, Zersetzung erlitt.

Die von mir untersuchten Saccharate verhielten sich in dieser Beziehung anders, indem Aether dem Gemenge der syrupösen Säuren mit Leichtigkeit eine beträchtliche Menge einer sauren Substanz entzog, deren weingelbe Lösung durch Schütteln mit fein gepulverter Knochenkohle (allerdings unter bedeutendem Materialverluste) ziemlich entfärbt werden konnte, wenn vorher jede Erwärmung des Säure-Gemisches vermieden worden war. Beim Verdunsten des Aethers blieb eine hellgelbe Masse zurück, die zu einem amorphen, klebrigen Firnisse eintrocknete, der in Wasser leicht löslich war; durch wiederholtes Behandeln desselben mit kleinen Mengen Aether konnte zwar der grösste Theil der klebrigen Substanz entfernt werden, doch blieb der Rückstand amorph; ebensowenig liess sich durch Neutralisiren der wässrigen Lösung mit Kalk, und Fällen mit Alkohol, ein krystallisirter Körper darstellen. Dagegen gelang es, durch Neutralisiren der kalten wässrigen Lösung mit kohlensaurem Zink ein Zinksalz zu gewinnen, das in kleinen, rasch erhärtenden, halbkugeligen Aggregaten ausfiel, und sich als in kaltem Wasser unlöslich erwies; dasselbe wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; der concentrirten wässrigen Lösung wurde die freie Säure durch Aether entzogen und durch Ueberführung in das Zinksalz nochmals derselben Reinigung unterworfen. Die schliesslich erhaltene Säure schoss nun aus Aether in kleinen, weissen Krystallen an; es sei jedoch erwähnt, dass sich dieses Resultat nur erreichen lässt, wenn man zu Anfang das erste (rohe) Zinksalz sogleich nach dem Ausfällen abfiltrirt, widrigenfals sich demselben das Zinksalz einer anderen Säure beimengt, die syrupös ist und jede spätere Krystallisation unmöglich macht.

Die Krystalle schmolzen bei 72°, und besassen die Zusammensetzung $C_5H_8O_5$: berechnet $C_{40.54}$, $H_{5.40}$, $O_{54.05}$, gefunden $C_{40.49}$, $H_{5.51}$, $O_{54.00}$; es sind acht isomere Säuren dieser Formel bekannt, doch treffen die Eigenschaften der Vorliegenden nur auf α-Oxyglutarsäure zu, deren Schmelzpunkt von Ritthausen[1]) bei 73° gefunden wurde und deren Löslichkeit in Aether auch Markownikoff[2]) fest-

[1]) Journal für praktische Chemie 103, 239.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 182, 348.

gestellt hat. Zur weiteren Sicherstellung wurde noch das Zinksalz analysirt, das in reinem Zustande weisse, in kaltem Wasser unlösliche Warzen bildet, drei Moleküle Krystallwasser enthält und der Formel $C_5H_6ZnO_5 + 3H_2O$ entspricht; ferner wurde ein Theil der Säure mit Jodwasserstoff bei 120° behandelt und hierbei, der Angabe von Dittmar [1]) gemäss, Glutarsäure (normale Brenzweinsäure) $C_5H_8O_4$ erhalten, welche, trotz ihrer kleinen Menge an ihrem Schmelzpunkte (96°) und dem sehr charakteristischen Zinksalze, mit Sicherheit als solche erkannt werden konnte.

Die Oxyglutarsäure, $C_5H_8O_5$, steht bekanntlich in nächster Beziehung zur Glutaminsäure (Amidoglutarsäure) $C_5H_7(NH_2)O_4$, aus welcher sie durch Behandlung mit salpetriger Säure direkt gewonnen werden kann; bei der Frage nach dem Herkommen der Oxyglutarsäure könnte man daher, da dieselbe in Begleitung beträchtlicher Mengen Glutaminsäure gefunden wurde, auch an die sogenannte salpetrige Gährung der Melassen denken, bei deren Eintritt die Bedingungen zur Entstehung der genannten Säure gegeben wären. Es ist mir jedoch nicht gelungen, in Erfahrung zu bringen, ob eine solche Gährung der fraglichen Melasse wirklich stattgefunden hat und muss daher eine Entscheidung über den erwähnten Punkt vorläufig dahingestellt bleiben. Das Auftreten von Oxyglutarsäure im Zuckerkalke der mit Alkohol arbeitenden Melassen-Entzuckerungs-Verfahren ist leicht erklärlich, da das oxyglutarsaure Calcium in Alkohol unlöslich oder wenigstens sehr schwer löslich ist.

---

235. A. R. Leeds: Diphenylaminacroleïn.

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

Es wurden 25 g Diphenylamin in alkoholischer Lösung mit Acroleïn im Uebershuss behandelt und darauf die lose verkorkte Flasche einige Stunden schwach erwärmt, bis der Geruch des Acroleïns fast völlig verschwunden war. Ein schwerer rother Niederschlag hatte sich gebildet, welcher beim Behandeln mit siedendem Alkohol eine tiefrothe Lösung gab, während der ungelöste Theil eine zusammenhängende, klebrige, schwer zu bearbeitende Masse vorstellte. Durch fortgesetzte Einwirkung von siedendem Wasser am Rückflusskühler verlor diese Masse nach und nach ihre klebrige Natur. Aus diesem Grunde wurde sie wechselweise mit siedendem Wasser und Alkohol behandelt, bis sie pulverig und in einen Mörser überführbar wurde.

---

[1]) Journal für praktische Chemie II, 5, 338.

Auf keine andere Weise, als wenn diese Procedur des Pulverisirens nach der Behandlung mit siedendem Wasser oft wiederholt wurde, war es möglich, den entstehenden amorphen Körper im Zustande der Reinheit zu erhalten.

Seine Analysen erwiesen ihn als Diphenylaminacroleïn, $(C_{12}H_{10}N)_2 . C_3H_4$, dadurch entstanden, dass sich zwei Moleküle Diphenylamin mit einem Molekül Acroleïn unter Austritt eines Wassermoleküls vereinigt hatten:

	Gefunden	Berechnet
C	86.26	86.18 pCt.
H	6.29	6.36 »
N	7.28	7.45 »

Es schmilzt nicht, noch sublimirt es, zersetzt sich aber beim Erhitzen, indem eine kohlige, äusserst schwer verbrennliche Masse zurückbleibt. Unlöslich in Aether, schwach in Alkohol und etwas mehr in Essigsäure löslich, löst es sich in Chloroform zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Aus keinem Lösungsmittel konnte es krystallisirt erhalten werden.

Fügt man zwei Atome Brom zu einem Molekül Diphenylaminacroleïn, in Eisessig gelöst, so bildet sich ein dunkelrother Niederschlag, wahrscheinlich das Additionsprodukt $(C_{13}H_{10}N)_2 . C_3H_4Br_2$. Da es indessen gleichfalls nicht in krystallisirten Zustande übergeführt werden konnte, vor Allem nicht aus Chloroform, worin es sich leicht löst, sind einstweilen seine Analysen unterblieben.

Wurde die Lösung von Diphenylaminacroleïn in Essigsäure mit Salpetersäure behandelt, so bildete sich ein Niederschlag mit einer oben aufschwimmenden gelben Flüssigkeit. Weder die letztere, noch der Niederschlag führten zu einem krystallisirten Nitroderivat und wurde deshalb ihr Studium nicht weiter fortgesetzt.

236. A. R. Leeds: Acroleïnharnstoff.

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

In den Annalen der Chemie und Pharmacie 1869 hat Hr. H. Schiff unter dem Namen Acryldiureïd ein Condensationsprodukt beschrieben, welches durch Vereinigung zweier Moleküle Harnstoff mit einem Molekül Acroleïn entstanden sein soll, oder

$$\left.\begin{matrix} CO . N_2H_3 \\ CO . N_2H_3 \end{matrix}\right\} C_3H_4$$

Ohne zuvor von der Arbeit des Hrn. Schiff Kenntniss gehabt zu haben, erhielt ich hierbei ein Produkt, welches unzweifelhaft dieselbe

Substanz vorstellte, welche er unter Händen hatte, welche indessen eine ganz andere Zusammensetzung als die dort gegebene besitzt. Die Erklärung dieser abweichenden Resultate ist in der Thatsache zu suchen, dass Hr. Schiff jedenfalls mit einer unreinen Substanz gearbeitet hat.

Er bereitete sie durch Vermischen einer concentrirten wässrigen Lösung von Harnstoff mit Acroleïn, und nachdem sich sein Acrylureïd in Form von schmalen, weissen Nadeln (?) niedergeschlagen hatte, wusch er ihn nur mit Wasser und Aether und trocknete ihn im Vacuum. Er constatirte ferner, dass gepulverter Harnstoff sich auch direkt mit Acroleïn vereinigt. Die Mischung schwillt auf und verwandelt sich in eine weisse, zerbröckliche Masse, welche bisweilen ein völlig krystallinisches (?) Aeussere annimmt. Bei weitem die grösste Menge ist aber innig vereint mit einem weissen porzellanartigen Produkt, durch Zersetzung des Acroleïns entstanden. Die Analyse dieses Körpers gab, wie nicht anders zu erwarten war, keine genügenden Resultate.

Bei den Analysen von Produkten anderer Bereitung, welche theils bei gewöhnlicher, theils bei höherer Temperatur vorgenommen war, erhielt Hr. Schiff sehr verschiedene Zahlen, unter welchen der Kohlenstoffgehalt zwischen 44 und 47 pCt., der Wasserstoffgehalt zwischen 6.9 und 7.1 pCt. schwankte. Nichtsdestoweniger schloss er, dass die Substanz Acryldiureid sei, welches 38 pCt. Kohlenstoff und 6.3 pCt. Wasserstoff enthält.

Bei meinen ersten Experimenten fügte ich zu 5 g in Alkohol gelösten Harnstoffs weniger Acroleïn als hinreichend war, um der Mischung einen bleibenden Geruch des letzteren nach dem Agitiren und Stehenlassen zu ertheilen. Es bildete sich sofort ein reichlicher, weisser, amorpher Niederschlag, welcher, wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt, endlich eine weisse Substanz ergab, die, fern davon eine krystallinische Struktur zu besitzen, nur mässig in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich war. Ihre Analysen erwiesen sie als Acroleïnharnstoff, $CO.(NH)_2.C_3H_4$.

	Gefunden	Berechnet
C	40.01	48.98 pCt.
H	6.3	6.12 »

Die Produkte ihrer Zersetzung durch Salpetersäure, welche sie leicht angreift, sind nicht untersucht worden. In alkoholischer Lösung gab sie keinen Niederschlag mit Brom, auch waren keine krystallisirten Produkte durch Weinsäure oder Essigsäure zu erhalten. Sie schmilzt nicht, noch sublimirt sie, zersetzt sich indessen beim Erhitzen auf hohe Temperatur.

Unter der Voraussetzung, der in Alkohol leichter lösliche Antheil, ein weisser, amorpher Körper mit dem Schmelzpunkt von 135°, enthalte eine andere Verbindung, liess ich, um eine zur Analyse hin-

reichende Menge davon zu erhalten, 40 g Harnstoff in alkoholischer Lösung auf Acroleïn im Ueberschuss einwirken. Es entstand hierbei kein Niederschlag bis auf Zusatz von Wasser, wenn ein grosser Ueberschuss angewendet wird. Reinigt man das erhaltene Produkt durch wiederholtes Kochen mit Alkohol, so ist die Ausbeute an Acroleïnharnstoff keine grössere als im ersten Falle.

Fast die ganze Menge desselben war durch ein öliges Nebenprodukt in Lösung gehalten, welches in reinem Zustande nicht isolirt werden konnte. Die Gegenwart von Spuren dieses Oels hatte es also veranlasst, dass ich die Bildung eines zweiten festen Körpers mit dem Schmelzpunkt von 185° als verschieden von Acroleïnharnstoff bei meinen ersten Untersuchungen angenommen hatte und lag es demnach an der Reinigungsmethode, welche Hr. Schiff für denselben anwandte, dass er zu irrigen Schlussfolgerungen gelangte.

Hoboken, U. S. Stevens Technologisches Institut.

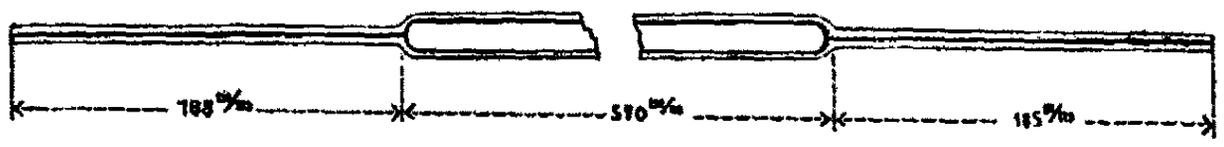
237. Victor Meyer und Heinrich Goldschmidt: Zur Bestimmung des specifischen Gewichts permanenter Gase bei hoher Temperatur.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Das von uns beschriebene Verfahren[1]) zur Bestimmung der Dichte von Gasen liess sich mit den bisher benutzten, gläsernen Gefässen bequem bis zu Temperaturen, die der Rothglühhitze nahe liegen, anwenden, wie die bei der Temperatur des siedendes Wassers, Anilins, Amylbenzoats, Schwefels und Phosphorpentasulfids angestellten Versuche zeigten. Um nun das Verfahren auch bei Roth- und Gelbglühhitze anwenden zu können, haben wir Porzellangefässe mit capillaren Ansatzröhren herstellen lassen, welche sich für den Zweck trefflich bewährt haben. Die Schwierigkeiten, welche die Bereitung solcher Gefässe bietet, wurden auch diesmal von der Manufaktur Gosse in Bayeux überwunden, und wir sind jetzt im Besitze von glasirten Porzellangefässen, deren capillare Theile, bei einer lichten Weite von weniger als 1 mm, eine Wandstärke von 4 mm haben, so dass dieselben nicht einmal leicht zerbrechlich sind. Der Inhalt der Gefässe beträgt ca. 100 ccm., die Wandstärke des nicht capillaren Theils ca. 2 mm.

[1]) Diese Berichte XV, 137.

Die folgende Zeichnung giebt von der Form desselben ein Bild:



Diese Gefässe sind bei hoher Temperatur sehr widerstandsfähig, nur bietet das Anwärmen derselben eine gewisse Schwierigkeit, da sie hierbei leicht springen. Wir erhielten günstige Resultate bei äusserst langsamem Steigern der Temperatur, so dass vom Einlegen der Röhren in den Ofen bis zum Beginne der Dichtebestimmung ein Zeitraum von mehreren Stunden verging. Bei rascherem Vorgehen sind uns zwar zuweilen auch Röhren erhalten geblieben, mehrfach aber durch Zerspringen verloren gegangen.

Die Erhitzung geschah in einem Fletcher'schen Röhrenofen für Gas- und Gebläsebetrieb[1]), welcher bei Anwendung des Gebläses leicht eine Temperatur von fast 1200°, ohne Gebläse eine solche von ca. 800° giebt. Der Ofen hat eine Länge von 67 cm und es ragen die Porzellancapillaren zu beiden Seiten auf eine Strecke von ca. 13 cm aus demselben hervor.

Die Ausführung der Dichtebestimmungen geschah in folgender Weise: Das Rohr wurde zunächst bei der Versuchstemperatur mit trockner Luft gefüllt und diese mit Hülfe des zu untersuchenden (absorbirbaren) Gases selbst (anstatt wie früher mit Salzsäuregas) aus dem Rohr in ein Alkalilauge enthaltendes Absorptionsgefäss getrieben und gemessen. Dann ward das nunmehr im Rohr befindliche Gas mittelst trockner Luft in ein gewogenes Absorptionsgefäss (Kaliapparat, Natronkalkrohr etc.) getrieben und die Gewichtszunahme bestimmt. Correcturen, Compensation für die Capillaren und Berechnungen sind dieselben, wie die in unserer ersten Abhandlung beschriebenen. Der Vortheil, den die Anwendung des zu untersuchenden Gases selbst (anstatt des Salzsäuregases) zum Verdrängen der Luft bietet, ist der, dass nun beide Bestimmungen, die der Luft- und Gasmenge, unmittelbar aufeinander folgen, sodass ein erheblicher Temperaturwechsel im Ofen nicht eintreten kann. Der Sicherheit halber kann man sich, durch Bestimmung der Luftmenge vor und nach dem Versuche, überzeugen, dass in der That während des nur wenige Minuten dauernden Versuchs keinerlei Temperaturveränderungen

[1]) Zeichnung und Beschreibung dieses Ofens finden sich in dem Verzeichnisse von Thomas Fletcher (4 und 6 Museum Street, Warrington), Preisliste No. 64 von Januar 1882, p. 5.

eingetreten sind. Noch sei bemerkt, dass bei Gasen, die auf glühende Luft einwirken (wie Cyan), an Stelle der Luft Stickstoff angewandt wird.

Die Temperatur, welche man übrigens nicht zu kennen braucht, ergiebt sich aus dem Verhältnisse der Luftmengen, die einerseits beim Versuche selbst, andererseits in dem auf Zimmertemperatur abgekühlten Apparate gefunden werden.

Als Beispiel seien zwei Bestimmungen der Dichte der Kohlensäure angeführt; die Capacität des Versuchsrohrs betrug 103.5 ccm; bei Berechnung der Temperatur wurde der Inhalt des capillaren Compensators, 0.9 ccm, und die Ausdehnung des Porzellans (0.000016) in Rechnung gebracht. Die im folgenden gebrauchten Zeichen bedeuten: V Luftvolumen, feucht gemessen: t Temperatur; b Barometerstand; p Gewicht der Kohlensäure.

Dichte der Kohlensäure bei 802° C. (Ofen ohne Gebläse)

V = 29.4 ccm t = 16° C. b = 713 mm p = 0.0513 g.

	Gefunden	Berechnet
Dichte	1.55	1.53 pCt.

Dichte der Kohlensäure bei 1180° C. (Ofen mit Gebläse)

V = 22.1 t — 16 b = 718.7 p = 0.0373.

	Gefunden	Berechnet
Dichte	1.49	1.53 pCt.

Selbstverständlich lassen sich auch die Dichten nicht absorbirbarer Gase mit dem Apparat in genau derselben Weise bestimmen, wie der Eine[1]) von uns schon früher am Beispiel des Wasserstoffs gezeigt hat. Man füllt dann den Apparat einmal mit Luft und einmal mit dem zu untersuchenden Gase, verdrängt beide mittelst Kohlensäure oder Salzsäure, misst sie in bekannter Weise und vergleicht die gefundenen Volume.

Nach dem in unser vorigen und heutigen Abhandlung beschriebenen Verfahren hat der Eine von uns (H. Goldschmidt) eine Versuchsreihe über die Dichte des Cyangases bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt.

Die Versuche bis zu denen mit Diphenylamindampf als Erhitzungsmittel wurden mit dem Cylinderapparat (Fig. 1 in der ersten Mittheilung) ausgeführt, die im Schwefeldampf mit dem Kugelapparat (Fig. 2), die übrigen mit Porcellanröhren im Fletcherofen. Das Cyangas wurde durch Absorption mit Kali, von dem es unter Schwärzung ohne Rückstand gelöst wird, mittelst Kaliapparat und Natronkalkrohr zur Wägung gebracht.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2021.

1. Im Wasserdampf:
   V = 81.1; t = 17; b = 726.5; p = 0.168; d (gefundene Dichte) = 1.82.
2. Im Anilindampf:
   V = 67.6; t = 17; b = 728.5; p = 0.142; d = 1.83.
3. Im Amylbenzoatdampf:
   V = 57.0; t = 17; b = 726; p = 0.1165; d = 1.79.
4. Im Diphenylamindampf:
   V = 53.0; t = 19; b = 725; p = 0.105; d = 1.76.
5. Im Schwefeldampf:
   V = 37.0; t = 17; b = 728.5; p = 0.0765; d = 1.81.
6. Im Fletcherofen ohne Gebläse, bei ca. 800°:
   No. I: V = 30.6; t = 17; b = 710.5; p = 0.0605; d = 1.78.
   No. II: V = 29.4; t = 16.5; b = 710.5; p = 0.0595; d = 1.81.

Die Dichte des Cyangases wurde also:

	Gefunden	Berechnet für C_2N_2
bei 100°	1.82	1.80
» 182°	1.83	—
» 250°	1.79	—
» 310°	1.76	—
» 446°	1.81	—
» ca. 800° I	1.78	—
» ca. 800° II	1.81	—

Das Cyangas ändert sonach bis zu einer Temperatur von gegen 800° C. seine Dichte nicht.

Als es im Fletcherofen mit Gebläse, also auf ca. 1200°, erhitzt wurde, zersetzte es sich unter Stickstoffentwickelung, und es wurde daher eine Bestimmung unterlassen. Bei allen, bei niederer Temperatur angestellten Versuchen überzeugte man sich durch die völlige Absorbirbarkeit des Cyangases in Kalilauge, dass eine Zersetzung nicht eingetreten war.

Zürich, Mai 1882.

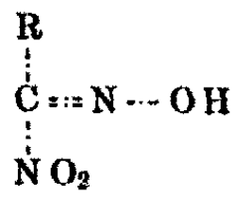
---

238. Victor Meyer und Alois Janny: Ueber stickstoffhaltige Acetonderivate.

(Eingegangen am 10. Mai.)

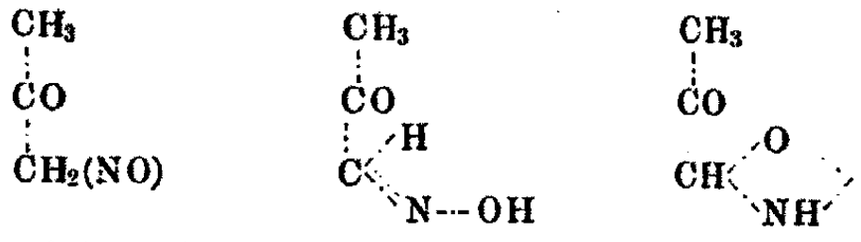
»Organische Oximide«, wie man Körper nennen kann, in welchen die bivalente Gruppe =N—OH an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, sind selten beobachtet worden, ja ihre Existenz ist bisher

noch nicht allseitig anerkannt. Als Hauptvertreter dieser Körperklasse sind wohl die Nitrolsäuren:



anzusehen, allein auch bezüglich der Constitution dieser sind nicht alle Chemiker einer Meinung, wie wir aus Beilstein's Handbuch der organischen Chemie ersehen, in welchem dieselben als Nitrosonitroverbindungen aufgefasst und nach dem Schema $R{-}CH(NO)(NO_2)$ formulirt werden.

Mit Untersuchungen über die Constitution des Nitrosoacetons beschäftigt, von welchem es noch zweifelhaft ist, ob ihm die eine oder andere der Formeln:



zukommt, haben wir die Einwirkung von Hydroxylamin auf unsymmetrisches Bichloraceton, $CH_3{-}CO{-}CHCl_2$, untersucht; wir hielten es für möglich, dass die Reaktion entsprechend der Synthese der Aethylnitrolsäure aus Dibromnitroäthan und Hydroxylamin verlaufen, und einen Körper von der Formel

$$CH_3{-}CO{-}CH{=}N{-}OH$$

liefern werde. Der Versuch hat indessen ein anderes, unerwartetes Resultat ergeben.

Einwirkung von Hydroxylamin auf unsymmetrisches Dichloraceton. Acetoximsäure.

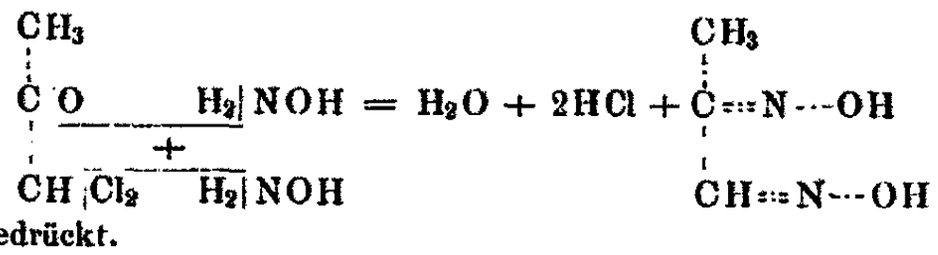
Die Darstellung des unsymmetrischen Dichloracetons, welches nach Conrad aus Bichloracetessigäther durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr erhalten wird, gelingt, wie wir gefunden haben, leicht durch 4 — 5stündiges Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler. Hierdurch ist es möglich, beliebig grosse Mengen auf einmal zu verarbeiten. — Das erforderliche Hydroxylamin bereiteten wir nach dem Verfahren von O. v. Dumreicher aus Salpeteräther und Zinnchlorür.

Salzsaures Hydroxylamin (6 Moleküle) wurde in Wasser gelöst, mit genau der äquivalenten Menge wässriger Sodalösung vermischt und die Lösung mit Dichloraceton (1 Molekül) versetzt. Nach 24 Stunden ward angesäuert und mit Aether extrahirt. Dieser hinterlässt beim

Verdunsten weisse Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol leicht rein erhalten werden. Die Zusammensetzung derselben ist $C_3H_6N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden	
C	35.29	35.54	35.22 pCt.
H	5.88	6.16	6.28 »
N	27.45	27.24	»

Es sind also 2 Atome Stickstoff in das Acetonmolekül eingetreten, und die Bildung des neuen Körpers wird am einfachsten durch die Formel:



ausgedrückt.

Die Substanz, welche wir als »Acetoximsäure« bezeichnen wollen, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und lauwarmem Wasser leicht löslich ist. Sie krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen, kleinen Prismen, aus Wasser in sehr charakteristischer Weise in kleinen, blumenkohlartigen Warzen. Sie schmilzt bei 153° C. und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Sie ist eine Säure und wird von Alkalien augenblicklich und zwar farblos gelöst. (Die Alkalilösungen der Nitrosoacetone sind bekanntlich intensiv gelb.)

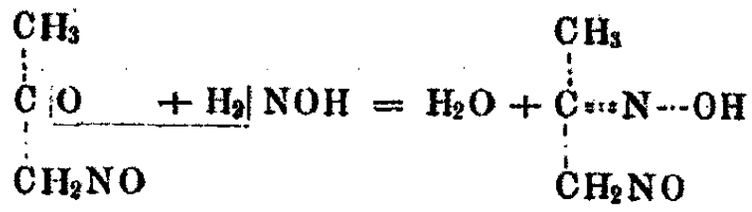
Das Silbersalz, aus der in wenig Ammoniak gelösten Säure mit Silbernitrat gefällt, ist ein in Wasser etwas löslicher Niederschlag, der, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, die Formel $C_3H_5AgN_2O_2$ hat:

	Berechnet	Gefunden
Ag	51.67	51.67 pCt.

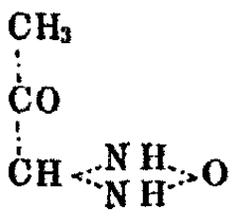
Wird Acetoximsäure mit concentrirter Salzsäure gekocht, so zersetzt sie sich unter reichlicher Bildung von salzsaurem Hydroxylamin. Zugleich entsteht eine organische Substanz, die wir noch nicht untersucht haben.

Bildung der Acetoximsäure aus Nitrosoaceton.

Behandelt man eine wässrige Lösung von Nitrosoaceton in der oben angegebenen Weise mit Hydroxylamin, so wird es binnen 24 Stunden glatt in Acetoximsäure übergeführt, die mit der zuvor beschriebenen in allen Eigenschaften übereinstimmt. Diesen Vorgang kann man durch die Gleichung ausdrücken:



und er scheint fast dafür zu sprechen, das der Stickstoff im sogenannten Nitrosoaceton ebenfalls als Oximidgruppe vorhanden ist. Allein ehe die Constitution der Acetoximsäure genau erforscht ist, kann jedenfalls ein derartiger Schluss noch nicht gezogen werden. Denn für die Säure sind ausser der oben aufgestellten noch andere Formeln, wie z. B.:



denkbar.

Das Thema, welches wir durch diese vorläufige Mittheilung kurz zu kennzeichnen wünschten, ladet nach verschiedenen Richtungen zur weiteren Ausarbeitung ein, einerseits in Rücksicht auf die Frage nach der Constitution der Nitrosoacetone und Ketine, andererseits bezüglich der Einführung des Hydroxylaminrestes in andere, namentlich die einfachsten Acetone und Aldehyde. Wir beabsichtigen hierüber weitere Versuche anzustellen, und können schon heut mittheilen, dass gewöhnliches Aceton durch Hydroxylamin glatt in einen schön krystallisirten, destillirbaren, stickstoffhaltigen Körper übergeführt wird.

Zürich, Mai 1882.

---

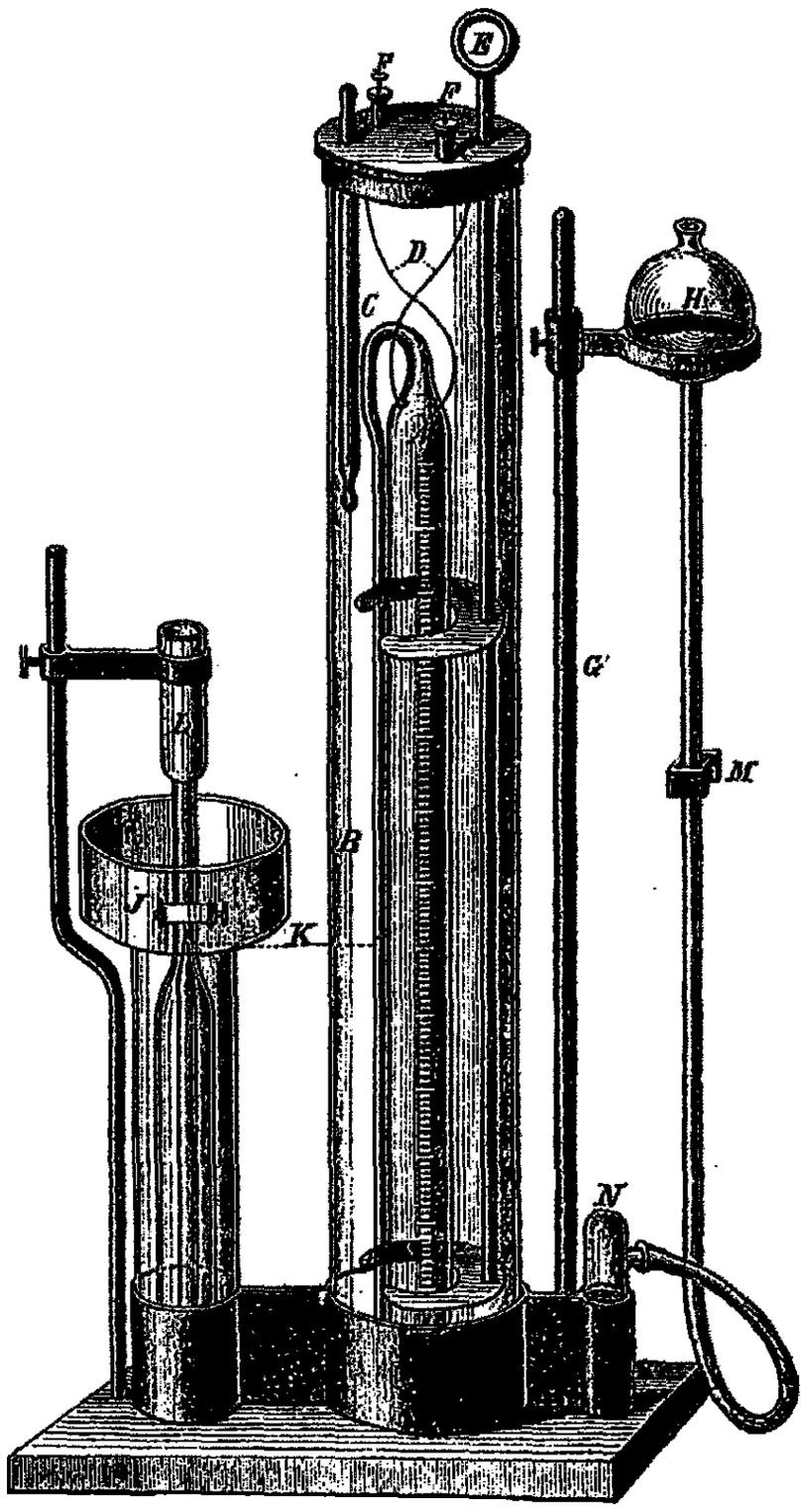
239. N. W. Sokoloff: Ein neuer Apparat für Gasanalyse.

(Eingegangen am 25. März; vorlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einige Mängel am Doyer'schen Apparate haben mich veranlasst, einen neuen zu erfinden, welcher durch die Einfachheit der Construktion einem Anfänger die Möglichkeit giebt zu operiren und doch in seiner Sicherheit den besten anderen nicht nachsteht.

Die beigelegte Abbildung zeigt, dass im Ganzen der Apparat dem Bunsen'schen Eudiometer ähnlich ist, nur hat es zwei Gasleitungsröhren *K* und *N*. Das Gasleitungsrohr *K* fängt von oben an, biegt sich parallel mit dem Eudiometer nach unten, bildet einen geraden Winkel, läuft horizontal und biegt sich nach oben. Der wieder nach oben laufende Theil muss wenigstens 8.5" haben. mit einer Oeffnung

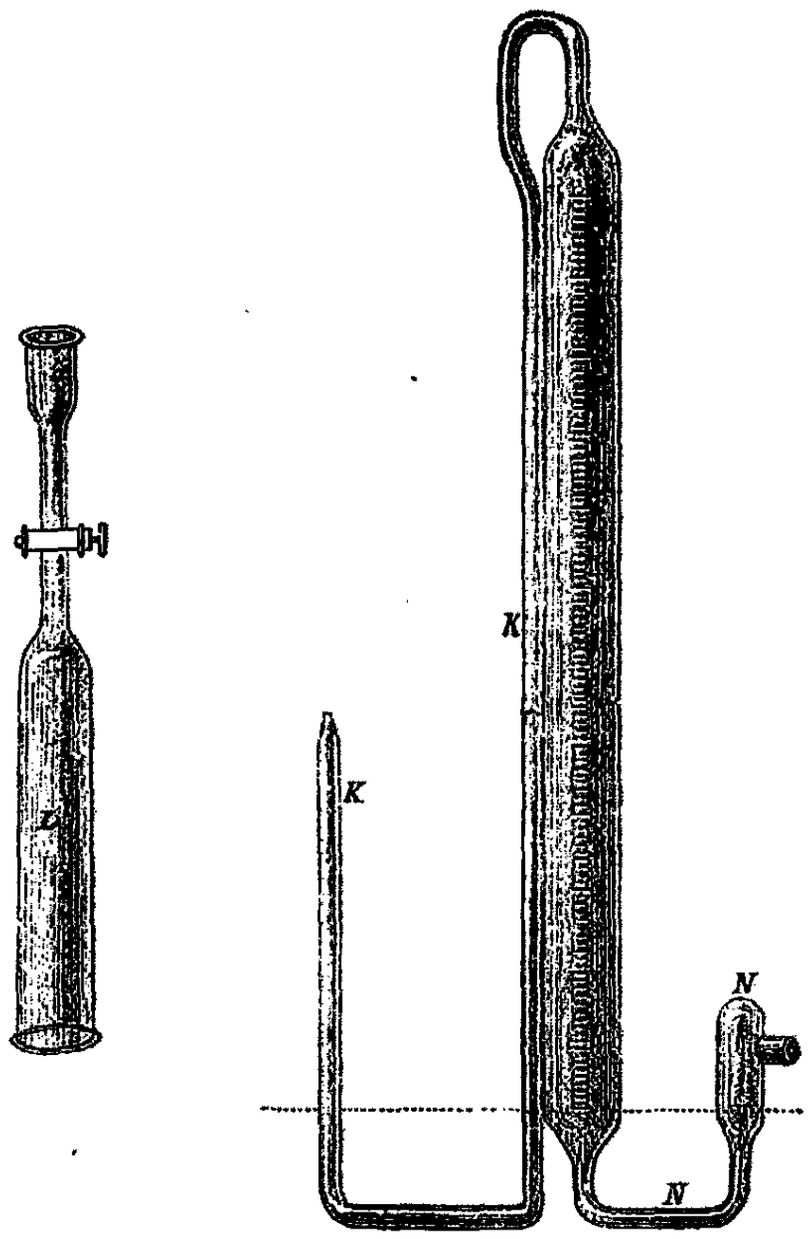
endigen, und sich in der Quecksilberfaune J befinden. Das untere Stück des Rohres K hat einen Strich, der sich in derselben Höhe befindet wie die Oeffnung am Ende. Das Rohr N fängt vom unteren Ende des Eudiometers an, beschreibt einen geraden Winkel, geht horizontal in einem Niveau mit dem Knie K, dann macht es einen zweiten Winkel und endigt mit einer Ampula, die eine Seitenröhre hat. Der ganze untere Theil, der auf der Abbildung mit Punkten angegeben



$^1/_5$ der natürlichen Grösse.

ist, ist in ein Roheisenguss-Postament eingekittet. Das ganze Eudiometer ist mit einer breiten Glasröhre *B* umgeben, die während der Analyse mit Wasser gewöhnlicher Temperatur gefüllt wird, und durch dessen Deckel der Rührstock *E* angebracht ist. Der Deckel hat noch eine andere Oeffnung, in die das Thermometer eingefügt ist.

Endlich ist dieser Deckel mit zwei kupfernen Stangen versehen, in welchen isolirte Elektroden des Eudiometers befestigt sind. Auf



der eisernen Stange *G* befindet sich ein beweglicher, hölzerner Halter, auf dem die Glaskugel *H* liegt. Diese Kugel wird durch einen Kautschuckschlauch, der eine Klemmschraube hat, mit der Seitenröhre *N* verbunden. Die Glasglocke *L* mit dem gläsernen Hahn dient zur Einsammlung und Verschluckung der zu analysirenden Gase.

Die Glocke muss eine solche Länge haben, dass, wenn sie auf den Boden der Quecksilberpfanne gestellt wird, die Oeffnung der Leitungsröhre *K* gerade den Glashahn berührt.

Um den Apparat mit Quecksilber zu füllen, schraubt man den Klemmer am Kautschukrohr fest, und giesst das Quecksilber in die Glaskugel. Darauf dreht man den ganzen Apparat um, schraubt die Klemmschraube los, damit das Quecksilber die Luft aus Ampula *N* verdränge, dreht dann man den Apparat wieder um. Wenn das ganze Eudiometer mit Quecksilber gefüllt ist, so fängt es an aus der Oeffnung *K* auszufliessen. Dann schraubt man die Klemmschraube zu, und giesst das Quecksilber in die Pfanne, bis das Niveau desselben einen Finger breit höher als die Oeffnung *K* steht. In die Röhre *B* wird soviel Wasser gegossen, dass es zwei Finger breit höher, als die Biegung der Gasleitungsröhre *K* steht. Um den Apparat zu füllen, sind ungefähr 500 ccm Quecksilber nöthig. Die breite Glasröhre fasst 2 L Wasser.

Der ganze Apparat kann ebensogut mit Wasser kalibrirt werden, wie der einfache Eudiometer mit Quecksilber. Um das zu bestätigen, will ich hier einige Zahlen anführen, die ich beim Kalibriren mit Quecksilber erhalten habe, bevor ich den Apparat zusammensetzte, und die Zahlen, welche sich beim secundären Kalibriren mit Wasser, nachdem der Apparat zusammengestellt war, herausstellten. Das Wasser, welches zum Kalibriren gebraucht wird, darf keine Luft enthalten, und muss sich in einem gut kalibrirten Glascylinder befinden.

Eudiometertheile:		Das wahre Volum:	
2.4	ccm	2.7	ccm
5.1	»	5.4	»
7.8	»	8.1	»
10.5	»	10.5	»
13.2	»	13.5	»
16.0	»	16.2	»
18.7	»	18.9	»

Ac. Das Volum der Gasleitungsröhre vom Strich bis zum Anfang = 0.6 ccm.

Diese Zahlen erhielt ich beim ersten Kalibriren mit Quecksilber. Beim secundären Kalibriren mit Wasser stellten sich folgende Zahlen heraus:

Eudiometertheile:	Das wahre Volum beim Kalibriren mit Wasser:
3.8 ccm	4.1 ccm
6.3 »	+ 2.5 »
12.7 »	+ 6.4 »
17.1 »	+ 4.3 »
	17.3 ccm

Um jetzt das Volum der Gasleitungsröhre zu bestimmen, hebt man das Quecksilber in die Höhe, damit alles Wasser in die Eudiometerröhre eindringt; das Volum, welches das Wasser einnahm, betrug 17.7 ccm, woraus folgt, dass beide Kalibrationen übereinstimmen.

Wenn die Glocke *L* mit dem Gase gefüllt ist, drückt man sie mit der Hand auf den Boden der Quecksilberpfanne, und lässt die Kugel nach unten, um das Gas in das Eudiometer einzulassen. Das Volum des Gases wird bei gewöhnlichem Drucke abgelesen; zu dem Zwecke muss man das Quecksilber in der Glaskugel auf ein Niveau mit dem Quecksilber im Eudiometer stellen. Selbstverständlich ist, dass dadurch das Quecksilber in den beiden Knieen der Röhre *K* auf gleiche Höhe zu stehen kommt.

Der beschriebene Apparat kann den Druck bei Explosionen stets gut aushalten, dazu dient folgendes Beispiel: In das Eudiometer liess ich 5 ccm Luft und 35 ccm Knallgas ein und darauf den elektrischen Funken durchschlagen; die Explosion erfolgte ohne den geringsten Stoss und das Volum des zurückgebliebenen Gases betrug 5 ccm. Während der Explosion muss die Klemmschraube geöffnet sein.

Um nach der Explosion das Gas, welches zurückgeblieben ist, auf gewöhnliche Temperatur abzukühlen und zu messen, genügt es den Rührstock einige Mal aufzuheben. Eine Reihe Luftanalysen haben mich überzeugt, dass zehn Minuten dazu hinreichen, eine Analyse zu vollziehen.

Die Analysen durch Verschluckung der Gase werden folgendermaassen vollzogen: 1) Nach der Abmessung des Volumens des Gasgemisches in dem Eudiometer bringt man das Gas wieder unter die Glocke, öffnet den Hahn, lässt die Reaktivlösung hinein und schüttelt. 2) Um das zurückgebliebene Gas zu messen, drückt man die Glocke wieder nach unten und befestigt sie in dieser Stellung. Darnach giesst man einen Theil des Quecksilbers aus der Pfanne ab, so dass man das Ende der Röhre *K* sehen kann. 3) Schraubt man den Klemmer los, lässt die Glaskugel herunter, hebt dann die Kugel bis zur Höhe des zu erwartenden Volums des zurückgebliebenen Gases, damit das Gas nur allmählich in das Eudiometer eindringt und die Reaktivlösung bis zum Strich der Röhre *K* kommt. 4) Wird das Quecksilber in der Kugel auf dasselbe Niveau gestellt, wie dasjenige im Eudiometer, und darauf wird das Volumen abgelesen.

Die Analyse des Gasgemisches von CO und CO_2 aus der Oxalsäure ergab:

1) Angewandtes Volum des Gasgemisches = 23.8 ccm.
Nach der Verschluckung durch Aetzkali = 11.9 ccm.

Gasgemisch: in 100 Theilen.

CO	50 pCt.
CO_2	50 »
	100 pCt.

2) Angewandtes Volum des Gasgemisches = 26.4 ccm.
Nach der Verschluckung durch Cu_2Cl_2 = 13.25 ccm.

Gasgemisch: in 100 Theilen.

CO	49.82 pCt.
CO_2	50.18 »
	100.00 pCt.

Um das Reagenz aus der Glocke herauszunehmen, genügt es, die Glocke wieder herunter bis auf den Boden zu drücken, den Hahn zu öffnen, um das Reagens in den oberen Theil der Glasglocke zu lassen, von wo es leicht beseitigt und mit Neuem vertauscht werden kann.

Es ist selbstverständlich, dass das Gasgemisch unter der Glocke eben so gut mit festem als mit flüssigem Reagenz verschluckt werden kann. Im ersten Falle braucht man nur ein Stück Kali oder ein anderes Reagenz unter die Glocke zu bringen [1]).

St. Petersburg, Kaiserliche Medicinische Akademie.

---

240. G. L. Ciamician und M. Dennstedt: Studien über Verbindungen aus der Pyrrolreihe. Ueberführung des Pyrrols in Pyridin.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Mai.)

Im vergangenen Jahr haben wir der Gesellschaft eine Mittheilung [2]) vorgelegt über eine neue Reaktion, das Pyrrol und seine Homologen in Basen mit einem Kohlenstoff mehr zu verwandeln. Wir erhielten bei der Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung des Pyrrols eine Base von der Formel eines Chlorpyridins.

Da jedoch einestheils Chlorderivate des Pyridins bisher nicht dargestellt sind, es uns anderentheils auf keine Weise gelang, das

---

[1]) Etwaige Wünsche, die von mir beschriebenen Apparate käuflich zu erwerben, bin ich gern zu vermitteln bereit.

[2]) Diese Berichte XIV.

Chlor aus der erhaltenen Verbindung zu entfernen, so waren wir nicht im Stande, dieselbe mit Sicherheit als ein Derivat des Pyridins anzusprechen.

Nachdem wir uns mit neuem Ausgangsmaterial versehen, haben wir die Lösung der Frage durch Einwirkung des Bromoforms auf Pyrrolkalium versucht, in der Hoffnung auf diese Weise zu demselben Brompyridin zu gelangen, welches A. W. Hofmann[1]) durch direkte Einwirkung des Broms auf Pyridin erhalten hat.

Der Versuch bestätigte unsere Voraussetzungen und wir sind jetzt im Stande, die Identität unserer Verbindung mit dem Monobrompyridin Hofmann's zu zeigen und so den zwischen der Reihe des Pyrrols und derjenigen des Pyridins bestehenden Zusammenhang festzustellen.

Darstellung des Monobrompyridins aus der Kaliumverbindung des Pyrrols.

Die Darstellung des Monobrompyridins ist vollständig analog der von uns im vorigen Jahr beschriebenen Darstellung des Chlorpyridins. Das Bromoform wirkt ebenso heftig wie das Chloroform unter starker Verharzung auf das Pyrrolkalium ein; es ist deshalb nöthig mit wasserfreiem Aether zu verdünnen. Die von uns angewendeten Verhältnisse waren folgende: 50 g Pyrrolkalium auf 60 g (theoretische Menge) mit 500 g Aethers verdünnten Bromoforms. Die Mischung erwärmt sich anfangs bis zum Sieden, um die Reaktion zu vollenden ist es jedoch nothwendig, einige Stunden auf dem Wasserbade zu erwärmen. Man destillirt alsdann den Aether ab, lässt den halbfesten, dunkelbraun gefärbten Rückstand mit einem Ueberschuss von Salzsäure in einer Porzellanschale einige Zeit sieden, um das entstandene Pyrrol grösstentheils zu verharzen und das unangegriffene Bromoform zu verjagen. Der erkaltete Schalenrückstand wird in einem Ballon mit Kali oder Natron stark übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Man erhält auf diese Weise die Base in Form eines Oels, das theilweise in dem mit übergegangenen Wasser gelöst bleibt und noch Spuren von Pyrrol und Bromoform enthält. Das letztere ist leicht zu entfernen, indem man das angesäuerte Destillat entweder mehrere Mal mit Aether ausschüttelt oder mit Wasserdämpfen behandelt. Um auch die letzten Spuren des Pyrrols zu beseitigen, ist es jedoch nöthig, die Base mehrere Stunden unter Druck mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu erhitzen.

Das auf diese Weise erhaltene Brompyridin ist eine ungefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit, dichter als Wasser, in welchem es sich nicht unbeträchtlich löst. Es hat stark alkalische Reaktion und

[1]) Diese Berichte XII, 988.

einen Geruch, der demjenigen der aus Chloroform erhaltenen Base ausserordentlich ähnlich ist.

Das Brompyridin siedet bei einem Druck von 760.5 mm bei 169.5°, seine Dichte bei 0° verglichen mit Wasser von 4° gleich 1.645. Es ist ausserordentlich beständig, widersteht der Einwirkung siedender Säuren, längere Zeit dem Licht ausgesetzt färbt es sich geblich.

Die Ausbeute an Brompyridin ist wenig befriedigend und entspricht etwa 10 pCt. der von folgender Gleichung verlangten Menge:

$$2\,C_4H_4NK + CHBr_3 = C_4H_4NH + C_5H_4BrN + 2\,KBr.$$

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0.2834 g Substanz gaben 0.3978 g CO_2 und 0.0777 g H_2O.
II. 0.2955 » » » 22.7 ccm N bei 17.5° und 752 mm.
III. 0.1943 » » » 0.2294 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C_5H_4BrN	Gefunden I.	II.	III.	
C	37.97	38.28	—	—	pCt.
H	2.53	3.04	—	—	»
N	8.85	—	8.90	—	»
Br	50.65	—	—	50.24	»

Das Chlorhydrat der Base erhält man in der Form ungefärbter, zerfliesslicher Nadeln, wenn man eine salzsaure Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampft.

Das Platindoppelsalz, $[(C_5H_4BrN\,.\,HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O]$, welches weniger löslich ist als dasjenige des Chlorpyridins, erhält man als krystallinischen Niederschlag von orangegelber Farbe, wenn man die wässerige Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid versetzt. Auf diese Weise dargestellt enthält es kein Krystallwasser, es verwandelt sich aber in das krystallwasserhaltige Salz, wenn man es einige Zeit in den Mutterlaugen sich selbst überlässt. Das Filtrat setzt bei langsamer Verdunstung wohl ausgebildete Krystalle von etwas dunkler Farbe ab, welche krystallographisch untersucht wurden.

Das Platindoppelsalz des Brompyridins, ebenso wie dasjenige des Chlorpyridins[1]) krystallisirt mit zwei Molekülen Krystallwasser. Die

[1]) In der oben citirten Abhandlung haben wir das Platindoppelsalz des Chlorpyridins als mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirend beschrieben. Da es unwahrscheinlich ist, dass zwei so ähnliche Substanzen, die überdies isomorph sind, verschiedene Mengen Krystallwasser enthalten sollten, so haben wir die Krystallwasserbestimmung im Doppelsalze des Chlorpyridins wiederholt und in der That gefunden, dass unsere vorjährigen Bestimmungen auf Irrthum beruhen, der sich leicht durch die geringe Beständigkeit der Krystalle erklärt. Die folgenden mit grösster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen geben Zahlen,

Bestimmung desselben muss mit der grössten Sorgfalt ausgeführt werden, weil das Salz einen Theil seines Wassers an der Luft leicht verliert.

I. 0.6155 g Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0.0290 g Wasser.

II. 0.3235 g Substanz verloren 0.0152 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für die Formel $(C_5H_4BrNHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden I.	II.
H_2O	4.82	4.71	4.69 pCt.

Die Analysen des entwässerten Salzes gaben folgende Resultate:

I. 0.2420 g Substanz gaben 0.0652 g Pt;

II. 0.3887 g » » 0.2354 g CO_2 und 0.0581 g H_2O;

III. 0.2136 g » » 0.3637 g AgCl + AgBr, und 0.3518 g dieser Mischung verminderten sich im Chlorstrom erwärmt um 0.0254 g.

In 100 Theilen:

Berechnet für die Formel $(C_5H_4BrNHCl)_2PtCl_4$		Gefunden I.	II.	III.	
Pt	27.10	26.95	—	—	pCt.
C	16.48	—	16.52	—	»
H	1.37	—	1.65	—	»
Cl	29.29	—	—	29.26	»
Br	22.09	—	—	21.97	»

Die krystallographische Bestimmung des Brompyridinplatindoppelsalzes ist im mineralogischen Museum des Professor G. Struever vom Ingenieur Giuseppe La Vallé ausgeführt worden, welcher uns die folgenden Daten freundlichst übermittelt:

Krystallographisches System: monoclin.

Constanten: $a:b:c = 1.20735:1:1.18815$.

$$\eta = +X:+Z = 109^0\ 6'\ 54''.$$

---

welche zwei Molekülen Krystallwasser entsprechen. Die abfiltrirten und gewaschenen Krystalle wurden mit Filtrirpapier getrocknet, pulverisirt und möglichst schnell und sorgfältig zwischen Filtrirpapier gepresst, hierauf im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet.

I. 1.4923 g Substanz verloren 0.0796 g H_2O.

II. 1.0603 » » » 0.0567 » H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für die Formel $(C_5H_4ClN.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden I.	II.
H_2O	5.38	5.33	5.34 pCt.

Beobachtete Formen: (110), (101), (001), ($\bar{1}$01), ($\bar{3}$02), (011) Fig. 4.
Beobachtete Combinationen: (110), (101), (001), ($\bar{1}$01), ($\bar{3}$02), (011), Fig. 1; (110), (011), ($\bar{1}$01) Fig. 3; (110), (101), (001), ($\bar{1}$01) (011) Fig. 2.

Fig. 1.

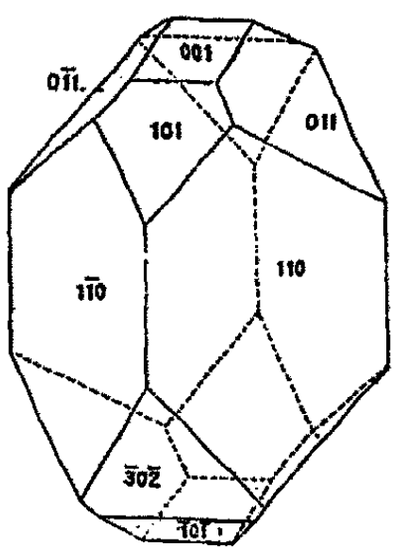


Fig. 2.

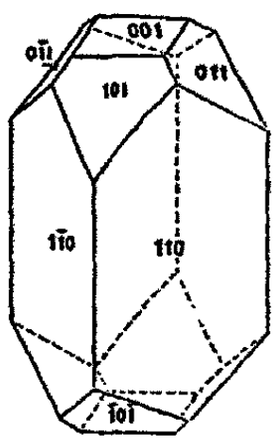


Fig. 3.

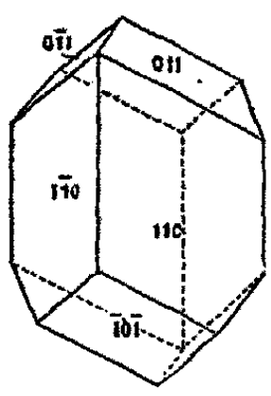
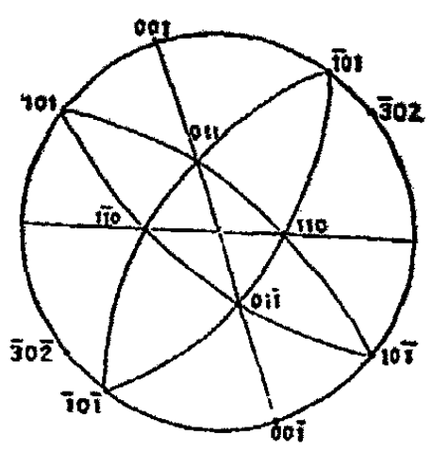


Fig. 4.



Winkel	Gemessen	Berechnet
$\bar{1}$10 : 110	82° 28′ 30″	—
101 : 110	57° 40′ —	—
$\bar{1}$01 : $\bar{1}$10	67° 54′ 30″	—
011 : 110	45° 54′ —	45° 9′ 42″
$\bar{1}$01 : 011	66° 11′ 30″	66° 55′ 47″
101 : 011	56° 55′ 30″	57° 2′ 17″
001 : $\bar{3}$02	71° 8′ —	69° 40′ 30″

Winkel	Gemessen	Berechnet
011 : 001	47° 53′ —	48° 18′ 20″
101 : 011	56° 55′ 30″	57° 2′ 15″
001 : 101	35° 25′ —	35° 7′ —
110 : 001	—	77° 32′ —

Vollständige Spaltbarkeit (110), in Spuren ($\bar{1}01$).

Optische Eigenschaften: Auf den Flächen des Prisma 110 bildet eine Ebene der grössten Auslöschung einen Winkel von fast 0° mit der Kante [110 : 1$\bar{1}$0].

Die Farbe ist honiggelb.

Hierauf ersieht man, dass das Brompyridinplatindoppelsalz isomorph mit dem des Chlorpyridins ist [1]).

Vergleicht man in der That die krystallographischen Eigenschaften beider Salze, so findet man nicht allein Identität der optischen Eigenschaften, sondern auch die Constanten und Maase der Winkel differiren nur wenig.

Man hat für das Chlorpyridindoppelsalz:

$a : b : c = 1.1966 : 1 : 1.1718$ und $\eta = +X : +Z = 109° 48'$;

für das Brompyridindoppelsalz:

$a : b : c = 1.20735 : 1 : 1.18815$ und $\eta = +X : +Z = 109° 7'$.

Eine kleine Differenz allein zeigt sich in dem Habitus der beiden Salze; das Brompyridindoppelsalz zeigt die Flächen (001) und ($\bar{3}02$), welche sich niemals beim Chlorpyridinsalz finden. Das erstere zeigt überdies eine Reihe verschiedener Kombinationen, während das zweite fast nur in der Kombination (110) (101) ($\bar{1}01$) (011) auftritt.

Das Platinsalz des Brompyridins löst sich in siedendem Wasser, lässt man es erkalten, so erhält man an Stelle des ursprünglichen Salzes einen gelben Niederschlag, welcher sich noch vermehrt, wenn man das Sieden einige Stunden fortsetzt. Diese Substanz entspricht vollständig derjenigen, welche man auf gleiche Weise aus den Platindoppelsalzen des Pyridins und des Chlorpyridins erhält, wie die folgende Platinbestimmung zeigt:

0.2300 g Substanz gaben 0.0696 g Pt.

In 100 Theilen:

	Berechnet für die Formel $PtCl_2[C_5H_4BrNCl]_2$	Gefunden
Pt	30.09	30.26 pCt.

A. W. Hofmann's Darstellung des Monobrompyridins durch Einwirkung von Brom auf Pyridin ist im hiesigen Institut von Dr. L. Danesi wiederholt worden, derselbe findet den Siedepunkt zu 169—170° bei

[1]) Siehe die schon cit. Abhandlung.

einem Druck von 763 mm, die Dichte bei 0° in Bezug auf Wasser von 4° zu 1.646. Alle übrigen Eigenschaften stimmen genau mit den von uns angegebenen überein.

Die krystallographische Untersuchung wurde von Dr. R. Panebianco ausgeführt, welcher folgende Winkelmessungen angiebt, die wir zum Vergleich denjenigen des Herrn La Vallé gegenüberstellen:

$\bar{1}10 : 110 = 82^0\ 28'\ 30''$	$\bar{1}10 : 110 = 82^0\ 33'$
$\bar{1}01 : \bar{1}10 = 67^0\ 54'\ 30''$	$\bar{1}01 : \bar{1}10 = 67^0\ 55'$
$110 : 001 = 77^0\ 32'$	$110 : 001 = 77^0\ 34'$

In den übrigen krystallographischen Eigenschaften findet vollständige Uebereinstimmung statt.

Einwirkung des Broms auf Monobrompyridin.

Aus dem Vorhergehenden geht zur Evidenz hervor, dass die Kaliumverbindung des Pyrrols durch die Einwirkung des Bromoforms in das Monobrompyridin Hofmann's verwandelt wird. Nach A. W. Hofmann erhält man bei der direkten Einwirkung des Broms auf das Pyridin bei 200° neben dem Monobrompyridin ein Dibrompyridin vom Schmelzpunkt 109 bis 110°. Es war interessant zu sehen, ob das Monobrompyridin mit Brom behandelt sich ebenfalls in das von Hofmann beschriebene Dibrompyridin verwandeln würde.

Der Versuch ist gleichzeitig von uns und von Dr. Danesi mit dem Brompyridin, erhalten aus dem Pyrrol und demjenigen erhalten aus dem Pyridin angestellt worden und führte natürlich zu demselben Resultate. Das Monobrompyridin mit Brom bei 230 — 250° behandelt, verwandelt sich in Hofmann's Dibrompyridin.

Wir verfuhren in folgender Weise: gleiche Theile (entsprechend 1 Molekül auf 1 Molekül) Brom und Monobrompyridin, das letztere in wässriger Lösung des salzsauren Salzes wurden im geschlossenen Rohr während 6 Stunden auf 230 bis 250° erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich Bromwasserstoffsäure, und der Inhalt ist eine ungefärbte Flüssigkeit, wenn man einen Ueberschuss von Brom vermieden hat. Fügt man Wasser hinzu, so fällt das Dibrompyridin krystallinisch aus, wir haben dasselbe nach der Vorschrift Hofmann's durch Destilliren mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Seine Eigenschaften stimmen genau mit den von A. W. Hofmann angegeben überein.

Constitution des Brompyridins.

Die Identität der aus dem Pyrrol erhaltenen, bromhaltigen Base mit dem Monobrompyridin beweist, dass auch diejenige Base, welche wir im vergangenen Jahr beschrieben und provisorisch »Isochlorpyridin«

genannt haben, nichts anderes, als das dem bei 169.5° siedenden Brompyridin entsprechende Chlorpyridin ist. Es wird dies ferner durch den vollständigen Isomorphismus der beiden Platindoppelsalze bewiesen.

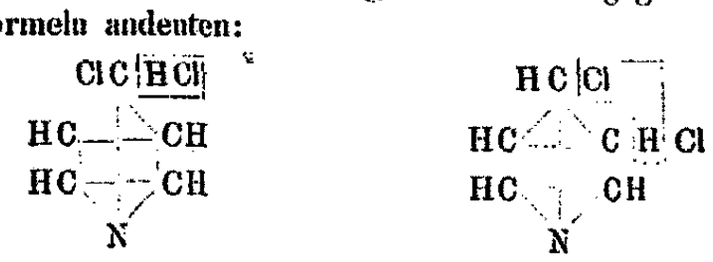
Für diese beiden Basen ebenso für das Pyridin selbst resultiren also, wie wir schon im vorigen Jahre angedeutet haben, zwei verschiedene Formeln entsprechend den beiden Formeln, welche gewöhnlich dem Pyrrol zugeschrieben werden. Es sind dies bekanntlich:



Aus ihnen würden sich für das Chlor- oder Brompyridin folgende Formeln ableiten:



Die sich zunächst aufdrängende Frage ist unserer Meinung nach die, die Stellung des Halogens im Pyridinkern zu entscheiden, d. h. zu sehen, ob das Chlor resp. Brom an dasjenige Kohlenstoff gebunden ist, welches vom Chloroform resp. Bromoform herstammt oder nicht. Man kann sich die Einwirkung des Chloroforms auf das Pyrrolkalium derartig vorstellen, dass dasjenige Wasserstoffatom, welches sich mit dem Chlor in Form von Chlorwasserstoffsäure abspaltet, entweder aus dem Moleküle des Chloroforms oder demjenigen des Pyrols genommen wird, so zu verschiedenen Verbindungen Veranlassung gebend, wie die folgenden Formeln andeuten:



Wir haben diese Frage leicht entscheiden können, indem wir an Stelle des Chloroforms den Vierfachchlorkohlenstoff auf das Pyrrolkalium einwirken liessen. Derselbe wirkt weniger heftig als das Chloroform ein, es ist deshalb nicht nöthig, mit Aether zu verdünnen. Wir haben die beiden Körper in molekularen Mengen aufeinander einwirken lassen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Reaktion statt, es genügt aber gelinde Erwärmung auf dem Wasserbade, um eine lebhafte Einwirkung hervorzurufen, die sich alsbald durch spontanes Sieden der Flüssigkeit und Braunfärbung des Pyrrolkaliums documen-

tirt. Sobald das freiwillige Sieden nachlässt, kocht man noch einige Zeit auf dem Wasserbade und verfährt alsdann genau auf dieselbe Weise, wie wir bei der Einwirkung des Chloroforms angegeben haben.

Die erhaltene Base ist identisch mit dem Monochlorpyridin. Der Vierfachchlorkohlenstoff wirkt also auch in diesem Falle wie in der Isonitrilreaktion ebenso wie das Chloroform.

Aus diesem Versuch resultirt, dass das Chlor im Chlorpyridin an das fünfte Kohlenstoffatom gebunden ist, welches mit dem Chloratom gleichzeitig in den Pyrrolkern eintritt. Hierdurch wird ferner erklärt, weshalb man auch stets dasselbe Chlorpyridin erhält, wenn man an Stelle des Chloroforms Chloral oder Trichloressigsäureäther auf Pyrrolkalium einwirken lässt.

Was die Stellung des Chlors im Pyridinkern in Bezug auf den Stickstoff anbelangt, so lässt sich bis jetzt nichts genaues feststellen.

Indess behalten wir uns weitere Studien über das Brom- und Chlorpyridin vor. Wir beabsichtigen besonders, dieselben auf die Basen, welche man aus den Homologen des Pyrrols erhält, und auf die von ihnen abstammenden Säuren auszudehnen.

Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf das Monobrompyridin.

Das Verhalten des Brompyridins gegen nascirenden Wasserstoff ist sehr verschieden von dem des Chlorpyridins. Wir haben im vergangenen Jahr Gelegenheit gehabt, die verschiedenen von uns angewandten Mittel zu beschreiben, um das Chlor aus dem Pyridinkern zu eliminiren, ohne dass wir unseren Zweck erreichen konnten.

Zink in saurer Lösung, welches das Chlorpyridin in Hydrochlorpyridin verwandelt, genügt indess schon, das Brom aus dem Brompyridin zu entfernen, wie auch von A. W. Hofmann bereits angegeben worden ist.

Wir haben die folgenden Versuche gleichzeitig mit dem synthetisch erhaltenen und dem direkt aus dem Pyridin dargestellten Brompyridin angestellt.

Die in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöste Base wurde in kleinen Quantitäten (4 g) während dreier Tage der Einwirkung reinen Zinkes unterworfen, nach dieser Zeit das Reaktionsprodukt einer grösseren Menge in einem Ballon mit soviel pulverisirten Kalis versetzt, dass sich der anfangs gebildete Zinkniederschlag wieder löst und alsdann mit Wasserdämpfen destillirt. Die alsbald übergehende Base bleibt jedoch im Wasser gelöst. Man wiederholt die Destillation noch einmal, nachdem man von neuem eine grosse Quantität Alkali hinzugefügt hat, und scheidet im Destillat die Base mit Hülfe einer grossen Menge festen Kalis ab.

Das erhaltene, mit frisch geschmolzenem Kali scharf getrocknete Oel besitzt den Geruch des Pyridins, zeigt jedoch keinen constanten Siedepunkt, es beginnt bei 110° zu sieden und das Thermometer steigt bis auf 120°, oberhalb 117° gehen nur wenige Tropfen über, welche noch Brom enthalten. Nach wiederholtem Destilliren erhielten wir zwei Fraktionen, die eine siedend bei 111—113°, die andere bei 113—116°.

Die Analysen dieser beiden Flüssigkeiten machen es wahrscheinlich, dass man es mit einer Mischung von Pyridin und Dihydropyridin zu thun hat.

I. 0.1751 g Substanz gaben 0.4786 g Kohlensäure und 0.1215 g Wasser,
II. 0.1630 » » » 0.4484 » » » 0.0993 » »
III. 0.2500 » » » 0.6899 » » » 0.1645 » »
IV. 0.2867 » » » 0.7892 » » » 0.1802 » »

In 100 Theilen:

	Fraktion 111—113°		Fraktion 113—116°	
	I.	III.	II.	IV.
C	74.54	74.14	75.02	75.07
H	7.71	7.16	6.77	6.98

Berechnet für C_5H_7N		Berechnet für C_5H_5N	
C	74.07	C	75.94 pCt.
H	8.64	H	6.33 »

Die Analysen I. und II. sind mit dem Reduktionsprodukt des Brompyridins erhalten aus dem Pyridin, III. und IV. mit dem aus dem Pyrrol erhaltenen angestellt worden. Wie man sieht, stehen die gefundenen Zahlen zwischen den von dem Pyridin und dem Dihydropyridin verlangten; der erniedrigte Siedepunkt harmonirt mit den analytischen Resultaten.

Die analysirten Flüssigkeiten und einige oberhalb 117° übergehende Tropfen, welche noch unangegriffenes Brompyridin enthalten, sind die einzigen bei dieser Reaktion auftretenden Produkte. Es bilden sich nicht einmal Spuren von Ammoniak.

Es würde sehr interessant sein, auch das Verhalten anderer Imidoverbindungen gegen Chloroform zu studiren, besonders solcher, welche, wie das Pyrrolkalium, doppelte Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen enthalten.

Grosse Wahrscheinlichkeit guten Erfolgs würde das Indol haben, aus welchem man zu einem Chlorchinolin gelangen müsste.

Rom, chemisches Institut der Universität.

Referate.

Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

Chemische Symmetrie, oder der Einfluss der Atomanordnung auf die physikalischen Eigenschaften von Th. Carnelley (*Philos. Mag.* 1882, 112 und 180). Eignet sich nicht zum Auszug.

Ueber das Vorkommen der Borsäure in bemerkenswerther Menge in den Salzseen der Jetztzeit und in den natürlichen Salinen von Dieulafait (*Ann. Chem. Phys.* XXV, 145—167).

Ueber die Coëfficienten der Contraction und Expansion durch Wärme für Jodsilber, Kupferjodür und für Mischungen dieser Jodide von G. F. Rodwell. Mitgetheilt von Professor A. W. Williamson (*Royal Soc.* XXXIII, 143). (Auszug.) Diese Arbeit bildet die Fortsetzung früherer Untersuchungen über die anomale Ausdehnung gewisser Jodide in der Wärme. (Siehe *Royal Soc.* XXV, 303 und *diese Berichte* XV, 524). Die untersuchten Mischungen, welche auf 1 Molekül Kupferjodür 1, 2, 3, 4, 12 Moleküle Jodsilber enthielten, besitzen theils drei, theils zwei Punkte gleicher Dichte bei verschiedenen Temperaturen. Während aber bei den Chlorobromjodiden des Silbers und den Silberbleijodiden die Contraction durch Erwärmung etwa 18° C. niedriger eintritt als beim Silberjodid, wird durch Kupferjodür die Temperatur, bei welcher Contraction beginnt, sehr beträchtlich erhöht.

Schertel.

Ueber den Schmelzpunkt von Edm. J. Mills (*Royal soc.* XXXIII, 203—206). Auszug aus einer der Royal society vorgelegten Abhandlung, worin ein Apparat zur Schmelzpunktbestimmung beschrieben wird, dessen Benutzung die Fehler ausschliesst, welche bei der gewöhnlichen Methode durch Flüssigkeitsströmungen hervorgerufen werden. Die bei der neuen Methode vorkommenden Fehler sollen nur 0.015° betragen. In der That werden 23 Schmelzpunkte auch bis zur dritten Decimale mitgetheilt, z. B. für Trinitrophenol 121.082°. Wie diese Genauigkeit erzielt wird, ist nicht ersichtlich, da nach der beigegebenen Zeichnung augenscheinlich ein gewöhnliches Quecksilberthermometer

zur Beobachtung dient. Aus der Zusammenstellung von 3 (oder eigentlich nur 2, denn schon beim dritten stimmt es nicht recht) Schmelzpunkten mit dem Molekulargewicht der betreffenden Substanz wird das »Gesetz« abgeleitet, dass für gewisse Gruppen organischer Substanzen Constanten existiren, welche, mit dem Molekulargewicht multiplicirt, den Schmelzpunkt geben. Verschwiegen wird aber nicht, dass dies »Gesetz« auf isomere Substanzen keine Anwendung findet.

Mylius.

Ueber die Elektrolyse des destillirten Wassers von D. Tommasi (*Compt. rend.* 94, 948). Verfasser hat die Thatsache, dass selbst verhältnissmässig schwache elektrische Ströme durch reines Wasser hindurchzugehen und dasselbe zu zersetzen vermögen, dadurch zu erweisen gesucht, dass er den Strom von 2 Daniell'schen Bechern in Wasser leitete und als positive Elektrode einen Silberdraht benutzte. Nach 18 Stunden bringt alsdann Salzsäure in dem Wasser eine deutliche Trübung von Chlorsilber hervor, die nur von gelöstem Silberoxyd herrühren kann. Bei Anwendung von 6 Bunsen'schen Elementen beobachtet man auf dem Boden des Gefässes theilweis reducirtes Silberoxyd. Wird statt des Silberdrahtes ein Kupferdraht benutzt, so befindet sich nach 18 Stunden auf dem Boden des Gefässes eine Schicht von reducirtem Kupfer und ebenso hat reducirtes Kupfer sich auf dem als negative Elektrode benutzten Platindraht abgesetzt. Diese Erscheinung kann nur daher rühren, dass sich Kupferoxydhydrat voraus gebildet hat.

Pinner.

Ueber die Zusammensetzung des Kohlensäurehydrats von S. Wroblewski (*Compt. rend.* 94, 954). Wie bereits früher (S. 726) mitgetheilt, vereinigt sich die Kohlensäure bei bestimmtem Druck mit Wasser zu einem Hydrat. Verfasser hat jetzt die Zusammensetzung dieses Hydrats aus der Menge der mit einer bestimmten Quantität Wasser sich verbindenden Kohlensäure in einem durch Zeichnung veranschaulichten Apparat ermittelt und bei 0° und 16 Atmosphären Druck zu $CO_2 + 8H_2O$ gefunden.

Pinner.

Ueber Schwefelwasserstoffhydrat von de Forcrand (*Compt. rend.* 94, 967). Verfasser hat mit Hilfe des Apparates von Cailletet die Tension des von Wöhler (*Ann.* 88, 125; 85, 376) kennen gelehrten krystallisirten Schwefelwasserstoffhydrats für verschiedene Temperaturen untersucht und folgende Werthe gefunden:

Temperatur	Tension	Temperatur	Tension
+ 0.5°	1.1 Atmosph.	17.5°	5.8 Atmosph.
+ 2.0°	1.4 »	19.8°	7.1 »
5°	1.7 »	23.0°	9.2 »
9°	2.5 »	25°	11 »
11.8°	3.5 »	28.5°	16 »
14.5°	4.25 »		

Bei 29—30° zersetzt sich das Hydrat unter jedem Druck, so dass es bei dieser Temperatur eine Art kritischen Zersetzungspunktes besitzt. Die Zusammensetzung des Hydrats scheint $H_2S + 15H_2O$ zu sein.

Pinner.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Salzlösungen des Nickels und der Metalle derselben Gruppe von Baubigny (*Compt. rend.* 94, 961). Um die Anwendbarkeit der Methode zur Trennung des Zinks von den Metallen derselben Gruppe durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart freier Essigsäure nochmals zu prüfen, hat Verfasser unter Feststellung sämmtlicher zu berücksichtigender Verhältnisse, wie Temperatur, Verdünnung der Lösung, Mengenverhältniss der Essigsäure zum Salze, gewogene Mengen von Nickelacetat (durch Zusatz der berechneten Menge Ammoniumacetat zu Nickelsulfat dargestellt) nach Zusatz von Essigsäure mit Schwefelwasserstoff bei 0° gesättigt und in zugeschmolzenem Kolben bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Bei Anwendung von 140 g H_2O, 1.256 g Nickelacetat und 17.03 g $C_2H_4O_2$ entstand in der mit H_2S gesättigten Flüssigkeit schon nach einer Stunde Trübung und nach 24 Stunden hatte sich sämmtliches Nickel als krystallinisches Schwefelnickel abgeschieden. In verdünnterer Lösung (auf 140 g H_2O 0.2284 Nickelacetat und 9.29 g $C_2H_4O_2$) begannen erst nach mehreren Tagen einzelne Krystallpartikel sich abzusetzen und langsam sich zu vergrössern. Man muss daher bei der Trennung des Zinks vom Nickel nicht nur auf das Verhältniss der Menge freier Essigsäure zur Flüssigkeit, sondern auch zum Nickelsalz Rücksicht nehmen und um so mehr freie Säure anwenden, je mehr Nickel vorhanden ist.

Pinner.

Ueber Ammoniumsulfhydrat und Ammoniumcyanid von Isambert (*Compt. rend.* 94, 958). Aus seinen früheren Untersuchungen über die Tension des Ammoniumsulfhydrats bei Gegenwart eines Ueberschusses eines seiner beiden gasförmigen Componenten leitet Hr. Isambert das Gesetz ab, dass das Ammoniak und der Schwefelwasserstoff in dem Gemenge denselben Druck ausüben, mögen sie frei oder verbunden sein, dass demnach der Druck eines jeden im umgekehrten Verhältniss zum Druck des anderen steht. Hr. Isambert hat ferner jetzt die Tension vom Ammoniumcyanid bei Ueberschuss eines der beiden Bestandtheile für verschiedene Temperaturen bestimmt und gefunden, dass die Tension des Cyanids bei Gegenwart überschüssiger Blausäure dieselbe ist, wie die der Blausäure allein, so dass das von Engel und Moitessier aufgestellte Gesetz, dessen Geltung Verfasser früher (*diese Berichte* XIV, 2678) angegriffen hat, dadurch eine Bestätigung zu finden scheint. Allein Verfasser hat durch Analyse nachgewiesen, dass das Gas alsdann nicht lediglich aus Blausäure besteht, sondern dass in demselben die für die betreffende

Temperatur berechnete Menge Cyanammonium (dissociirt) enthalten sei, dass daher die Tension der Blausäure bei Gegenwart von Cyanammonium sich vermindere. Pinner.

Untersuchungen über Ozon von Abbé Mailfert (*Compt. rend.* **94**, 860). Verfasser hat die Einwirkung von Ozon auf eine Anzahl von Metallverbindungen studirt. Quecksilberoxydulnitrat wird schnell vollständig oxydirt und es entsteht neben gelöstem Quecksilberoxydnitrat basisches Oxydnitrat als gelber Niederschlag. In derselben Weise wird Quecksilberoxydulsulfat oxydirt. Quecksilberchlorür wird langsam in Quecksilberchlorid und rothbraunes Oxychlorid verwandelt, ebenso wird das Bromür umgeändert, während das Jodür nur äusserst langsam angegriffen wird. — Silbernitrat und -sulfat liefern schwarzes Superoxyd, welches in der Flüssigkeit sich wieder zersetzt und das ursprüngliche Salz giebt. Silberchlorid und -cyanid werden nur wenig und dann unter Bildung von Superoxyd vom Ozon angegriffen. — Palladiumchlorür und -nitrat werden in Palladiumdioxyd verwandelt, bei Gegenwart von Kalilauge entsteht Kaliumpalladat. — Cobalt- und Nickelsalze werden langsam von Ozon angegriffen, dagegen werden die Oxydule selbst leicht in Peroxyde verwandelt. — Basische Bleisalze, ebenso das Acetat, Formiat, Carbonat, Sulfat, Chlorid, Nitrat, Oxalat und Phosphat werden in braunes Superoxyd verwandelt. — Manganoxydulsalze liefern einen braunen Niederschlag, eine violette Lösung oder eine braune, rothe oder gelbliche Lösung. Der braune Niederschlag, welcher stets sehr schnell entsteht, wenn die Salze nicht in sehr grosser Verdünnung angewendet werden, ist meist Mangansuperoxyd, kann aber auch eine andere Zusammensetzung haben, so Mn_2O_3, Mn_2O_5 u. s. w.; die violette Lösung enthält natürlich Permanganat, die braune u. s. w. Lösung, welche nur bei sehr verdünnten Lösungen entsteht, zersetzt sich allmählich unter Bildung von Uebermangansäure und Abscheidung eines braunen Niederschlags, der die Zusammensetzung xMn_3O_8 oder Mn_4O_{11} besitzen soll (vergl. übrigens bezüglich der Einwirkung von Ozon auf Manganoxydullösungen die Untersuchung von Maquenne *diese Berichte* XV, 1076). — Aus Chromoxydsalzen entsteht Chromsäure, aus Wismuthoxyd Wismuthsäure, aus Eisenoxyd bei Gegenwart von Kali Eisensäure. Pinner.

Reduktion des Bromsilbers durch das Licht von D. Tommasi (*Bull. soc. chim.* **37**, 291—293). Frisch gefälltes, feuchtes Bromsilber (30 g) wurde mit Wasser (4 L) übergossen, 3 Monate lang (August-Oktober) dem Sonnenlicht ausgesetzt und dabei für beständige Erneuerung der Oberfläche des Bromids sowie für zeitweiligen Ersatz des Wassers Sorge getragen. Das braun gewordene Silberbromid hatte nach dieser Zeit einen Verlust von 2.3 pCt. Brom erlitten (Mittel aus 5 Bestimmungen, welche 40.13—40.49 pCt. Brom ergaben, während AgBr

42.55 pCt. Brom enthielt). Die zersetzte Bromsilbermenge ist nach des Verfassers Annahme der Oberfläche, der Insolationsdauer und der Lichtintensität proportional (vergl. Tommasi, *diese Berichte* XII, 136).

Gabriel.

Einige physikalische Constanten des Kohlenoxysulfids von Ilosvay (*Bull. soc. chim.* **37**, 294—296). Die Reinigung des Kohlenoxysulfids von beigemengtem Schwefelkohlenstoff lässt sich nach dem Verfasser besser als durch nicht vulkanisirten Kautschuk (von Than) oder durch Triäthylphosphin (A. W. Hofmann) durch geglühte Holzkohle bewerkstelligen. — Aus äthylmonosulfokohlensaurem Kalium ($CSO_2 . C_2H_5 . K$) und Schwefelsäure entsteht ein mit Mercaptan, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure u. s. w. verunreinigtes Kohlenoxysulfid. — Der Ausdehnungscoëfficient wurde bei constantem Volumen und bei constantem Druck bestimmt. Im ersteren Fall wurden 9 Bestimmungen vorgenommen, das Gas 5mal erneuert. Der Druck schwankte von 0.74129 m bis 0.7662 m. Es ergab sich für $1 + 100\alpha$ bei constantem Volumen: 1.37317 (Maximum: 1.37337, Minimum: 1.37229 und für $1 + 100\alpha$ bei constantem Druck: 1.37908 (Maximum: 1.37970, Minimum: 1.37834). — In Cailletet's Apparat verflüssigt zeigte Kohlenoxysulfid folgende Spannungen:

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
0°	12.5 Atmosph.	41.2°	45 Atmosph.
3.8°	15.0 »	63.0°	59 »
10.7°	17.5 »	69.0°	65 »
12.0°	19.6 »	74.6°	74 »
17.0°	21.5 »	85.0°	80 »
39.8°	44.0 «		

Der kritische Punkt liegt bei 105°. — Der verflüssigte Körper ist farblos, leicht beweglich, stark lichtbrechend. Bei plötzlicher Druckverminderung verwandelt er sich in kleine feste, nur kurze Zeit beständige Flocken. Bei langsamem Drucknachlass geräth die Flüssigkeit in Folge der Temperatur- und Dichtigkeitsänderungen in heftige Bewegung, die in Folge des starken Lichtbrechungsvermögens ein glänzendes Schauspiel gewährt. Das flüssige Kohlenoxysulfid löst Schwefel; es mischt sich mit Alkohol und Aether, nicht mit Wasser oder Glycerin.

Gabriel.

Sulfocarbonate des Magnesiums und Natriums von J. Taylor (*Chem. News* **45**, 125). Ein Streifen Magnesiumband um ein Stück Platinblech gewickelt und in einer Flasche halb mit Schwefelkohlenstoff, halb mit Wasser bedeckt, giebt unter Entbindung von Kohlenoxyd und Wasserstoff nach zwei bis drei Tagen eine goldgelbe Lösung von Magnesiumsulfocarbonat. Das Natriumsalz wird durch Einwirkung

von Natriumamalgam auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Wasser erhalten. Schertel.

Darstellung und Eigenschaften der Salze des Chromoxyduls von H. Moissan (*Ann. chim. Phys.* [5] **25**, 401–421, s. *diese Berichte* XIV, 1102, 1282).

Eigenschaften und Bereitung des Chromoxydulsulfates von H. Moissan (*Bull. soc. chim.* **37**, 296—298). Den früheren Angaben (*diese Berichte* XIV, 1103) ist Folgendes hinzuzufügen. Chromoxydulsulfat, $CrSO_4 + 7H_2O$, wird durch siedendes Wasser nicht zerlegt; 100 ccm Wasser lösen 12.35 g Salz. In Alkohol ist es spärlich löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Alkali eine schwarze, im Ueberschuss unlösliche; mit Ammoniak eine schwarze, im Ueberschuss mit blauer Farbe lösliche; mit Alkalicarbonaten eine röthliche; mit Kaliumchromat eine braunrothe; mit Ammoniummolybdat eine schwarzbraune; mit Kupfersalzen eine ziegelrothe; mit Alkalisulfhydrat eine schwarze; mit Schwefelwasserstoff keine Fällung; Goldchlorid wird zu Metall reducirt. — Das aus Chromoxydulacetat oder -carbonat und stark überschüssiger Schwefelsäure entstehende weisse, schön krystallisirte Chromoxydulsulfat hat die Formel $CrSO_4 + H_2O$ und ist an der Luft beständiger als das blaue Salz mit $7H_2O$, in welches es auf Zusatz von Wasser übergeht. Gabriel.

Einwirkung des Ozons auf Kohlenwasserstoffe von L. Maquenne (*Bull. soc. chim.* **37**, 298—300). Wenn man Leuchtgas mit Ozon zusammenbringt, so entstehen dichte, weisse Nebel, welche sich zum Theil in dem Rohre selbst, in dem die Gase auf einander treffen, verdichten. Dabei steigt die Temperatur sehr bedeutend und man muss, um die Heftigkeit der Explosionen, welche zuweilen erst nach 2—3wöchentlichem, unausgesetztem Betriebe eintreten, abzuschwächen, eine Waschflasche mit Schwefelsäure einschalten, damit das verbrennliche Gasgemenge nicht bis zum Ozonisator zurückströmt. Die nicht condensirten Dämpfe werden von siedender Alkalilauge absorbirt, welche darnach einen Gehalt an Ameisensäure aufweist (1.1 g Bleiformiat nach 5stündigem Versuch bei einer elektrischen Spannung von 5 mm Funkenlänge mit Condensator). Daneben entsteht Methylaldehyd: denn einerseits enthält die Kalilauge kleine Mengen einer Substanz, welche Fehling'sche Lösung reducirt, beim Erhitzen nach Caramel riecht und wahrscheinlich Methylenitan, $C_7H_{14}O_6$, ist, andererseits kann nach Einleiten des Gases in Schwefelwasserstoffwasser der Knoblauchgeruch des Trisulfomethylens $C_3H_6S_3$ erkannt werden. — Die im Rohr condensirte Flüssigkeit enthält einen unlöslichen Körper von grösserer Dichtigkeit als Wasser, er zersetzt sich spontan und wurde nur in ungenügender Menge gewonnen (Azokörper?). Die Uebersalpetersäure, welche stets in ozonisirter

Luft enthalten ist (vergl. Hautefeuille und Chappuis *diese Berichte* XIV, 357 und 508), wirkt leicht auf Kohlenwasserstoffe: lässt man elektrisch ozonisirte Luft auf Benzol, welches mit etwas reiner Schwefelsäure versetzt ist, nur ½ Stunde reagiren, so kann man Nitrobenzol deutlich erkennen. — Reines Grubengas wirkt nicht auf Ozon; wenn man es aber mit Sauerstoff gemischt durch ein Ozonisationsrohr leitet, so bildet sich wie oben Methylaldehyd und Ameisensäure.

Gabriel.

Ueber Chlorzinkammoniakverbindungen von G. André (*Compt. rend.* 94, 903). Verfasser hat eine Reihe von Chlorzinkammoniakverbindungen dargestellt. Zunächst wurde die Bildungswärme einiger schon bekannter derartiger Verbindungen bestimmt. Leitet man Ammoniakgas durch eine Lösung von Chlorzink in concentrirtem Ammoniak und erhitzt man darauf die Flüssigkeit bis zum Verschwinden des krystallinischen Niederschlags, so scheidet sich, wie schon Divers (*Jahrsb.* 1868, 239) gefunden hat, das Salz $ZnCl_2 . 5NH_3 . H_2O$ in grossen octaëdrischen Krystallen aus. Dieses Salz erzeugt beim Auflösen in verdünnter Salzsäure 46.9 Cal., woraus sich seine Bildungswärme zu 74.67 Cal. (H_2O flüssig) oder 73.24 Cal. (H_2O fest) berechnet. Beim Durchleiten von Ammoniak durch eine heisse concentrirte Chlorzinklösung bis zum Verschwinden des zuerst entstandenen Niederschlags (Kane) erhält man das Salz $4ZnCl_2 . 8NH_3 . H_2O$, welches beim Lösen in verdünnter Salzsäure 27.5 Cal. entwickelt, folglich bei seiner Bildung 88.08 Cal. (H_2O flüssig) oder 87.37 Cal. (H_2O fest) frei macht. Löst man gefälltes Zinkoxyd in kochender concentrirter Salmiaklösung bis zur Sättigung auf, so erhält man beim Verdampfen der Flüssigkeit bis auf ein halbes Volum Krystalle von der Zusammensetzung $2ZnCl_2 . 4NH_3 . H_2O$, dagegen scheiden sich beim Stehen der Flüssigkeit Krystalle aus, welche $5ZnCl_2 . 10NH_3 . 2H_2O$ zusammengesetzt sind. Löst man wasserfreies Chlorzink in concentrirtem Ammoniak ohne Abkühlung auf, so erhitzt sich die Flüssigkeit bis zum Kochen und beim Eindampfen erhält man Krystalle, welche $6ZnCl_2 . 12NH_3 . ZnO . 4H_2O$ zusammengesetzt zu sein scheinen. Dampft man eine Lösung von 2 Theilen Chlorzink und 1 Theil Salmiak ab, so scheiden sich grosse, sehr leicht lösliche Tafeln aus, welche $3ZnCl_2 . 6NH_4Cl . H_2O$ zusammengesetzt sind und beim Auflösen in Wasser 3.23 Cal. entwickeln, so dass ihre Bildungswärme + 8.39 Cal. (H_2O flüssig) oder 7.68 Cal. (H_2O fest) beträgt. Erhitzt man Chlorzink mit Zinkoxyd und Salmiaklösung, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, so scheidet sich beim Erkalten ein Oxychlorid ab und aus der Mutterlauge erhält man beim Eindampfen auf die Hälfte das Salz $2ZnCl_2 . 8NH_4Cl . ZnO$ (Bildungswärme = + 3.24 Cal.) und bei weiterem Eindampfen noch das Salz $3ZnCl_2 . 10NH_4Cl . ZnO$ (Bildungswärme = + 3.71 Cal.).

Ptmer.

Einwirkung alkalischer Lösungen auf Zinnoxydul von A. Ditte (*Compt. rend.* 94, 864). Wie früher der Einfluss der Säuren auf den Uebergang des Zinnoxydulhydrats in Zinnoxydul (vergl. *diese Berichte* XV, 1077), so hat jetzt Hr. Ditte den Einfluss der Alkalien auf diesen Uebergang studirt und etwas abweichend von den bisher angenommenen Thatsachen Folgendes gefunden. Sehr verdünnte Kalilauge vermag bald das Hydrat in Oxydul schon bei gewöhnlicher Temperatur überzuführen. Es löst sich nämlich hierbei das Hydrat zunächst in der Lauge auf und geht in dieser Lösung in das weit schwerer lösliche und daher in Krystallen sich ausscheidende Oxydul über. Da jedoch die Auflösung des Hydrats und die Umwandlung desselben in Oxydul ununterbrochen erfolgt, so vermag eine geringe Menge Kaliumhydrat allmählich grosse Mengen von Zinnoxydulhydrat zu entwässern. Die Löslichkeit des Oxydulhydrats ist um so grösser und daher auch seine Umwandlung in Oxydul um so schneller, je concentrirter die Kalilauge ist. Gleichzeitig erfolgt aber stets theils auf Kosten des in der Lauge gelösten Sauerstoffs, theils durch Aufnahme atmosphärischen Sauerstoffs eine theilweise Oxydation des Zinnoxydulhydrats zu zinnsaurem Kali. Ueberschreitet jedoch die Concentration der Kalilauge eine gewisse Grenze (bei 15° ca. 400 g KHO auf 1 L Wasser, bei höherer Temperatur schon bei niedrigerem Kaligehalt), so wird das zunächst gebildete Zinnoxydul seinerseits wieder zersetzt und es entstehen metallisches Zinn und zinnsaures Kali, welches wegen seiner geringen Löslichkeit in concentrirten Laugen in schönen Krystallen sich absetzt. Genau wie Kalilauge wirken diejenigen Basen, welche Zinnoxydulhydrat aufzulösen vermögen, wie Natriumhydrat und Bariumhydrat, dagegen verhindert sogar das Ammoniak, in welchem Zinnoxydulhydrat unlöslich ist, die Umwandlung des Hydrats in Oxydul.

Planer.

Ueber die Aluminiumsulfate von Spencer Umfreville Pickering (*Chem. News* 45, 121). Die Untersuchung ist als Fortsetzung der Arbeit des Verfassers über die basischen Sulfate des Eisenoxydes (*diese Berichte* XIV, 511 *a*) anzusehen. Eine Lösung von Aluminiumsulfat wird durch weitgehende Verdünnung mit Wasser nicht zersetzt. Als Lösungen dieses Salzes von verschiedener Verdünnung mit verschiedenen Mengen von Natriumcarbonat versetzt wurden, zeigten die entstehenden Niederschläge erst eine allmähliche Abnahme, dann eine stetige Zunahme an Basicität, bis sie, wenn etwa 3.5 Moleküle Natriumcarbonat auf 1 Molekül Aluminiumsulfat angewendet waren, aus reinem Aluminiumoxyd bestanden. Durch theilweise Fällung mit Ammoniak gelang es nicht, das von Maus (*Pogg. Ann.* XI, 80) beschriebene Salz $Al_2O_3 . SO_3$ mit 56.06 pCt. Al_2O_3 zu erhalten. Die Zusammensetzung der Niederschläge veränderte sich beim Stehen, indem sowohl Schwefelsäure als auch Aluminiumoxyd sich in der Flüssigkeit wieder

lösten, besonders wenn dieselbe grösseren Sulfatgehalt besass. Wurden sehr verdünnte Lösungen angewendet und der Niederschlag sogleich filtrirt, so beobachtete Verfasser wieder eine mit zunehmender Menge des Fällungsmittels erst abnehmende, dann sich verstärkende Basicität der Niederschläge, welche 67.17 bis 98.835 pCt. Al_2O_3 enthielten. Lösungen des normalen Sulfates mit Aluminiumoxydhydrat gekocht, nahmen je nach Concentration verschiedene Mengen desselben auf. Die Lösungen der basischen Salze blieben klar beim Stehen und trübten sich bei Verdünnung; sie enthielten 34.83 bis 33.53 pCt. Al_2O_3, entsprachen ebenfalls keiner bestimmten Formel ($Al_2O_3 . 2SO_3$ verlangt 38.95 pCt. Al_2O_3) und waren in ihrer Zusammensetzung nur von physikalischen Zuständen der Lösung bedingt. — Marguerite (*Comptes rendus* XC, 1354) will durch Erhitzen von Ammoniakalaun, Lösen des Rückstandes in kochendem Wasser und Abdampfen rhomboedrische vierseitige Pyramiden des Salzes $Al_2O_3 . 2SO_3 . 12H_2O$ erhalten haben. Verfasser erhielt bei Wiederholung des Verfahrens jedesmal eine kleine Menge, freilich nicht rhomboedrischer, Krystalle von fast gleichem Schwefelsäuregehalt wie Marguerites Verbindung (33.716 pCt. gegen 33.84 pCt.) welche jedoch nur Kalialaun waren, der in jedem käuflichen Ammoniakalaun gefunden wird. Auch nach Debray's Verfahren (*Bull. Soc. Chim.* [II] VII, 9), welcher Aluminiumsulfat mit metallischem Zink in einer Platinschale erhitzte, oder bei gewöhnlicher Temperatur 8 Tage stehen liess und den Niederschlag als $5Al_2O_3, 3SO_3$ (68.843 pCt. Al_2O_3 haltend) beschrieben hat, wurden nur Produkte schwankender Zusammensetzung gewonnen. Die Niederschläge, welche sich aus Lösungen basischer Thonerdesulfate bei mehrtägigem oder mehrwöchigem Stehen ausscheiden, sind nicht constanter Zusammensetzung; ebensowenig die durch weitere Verdünnung aus basischen Lösungen ausgefällten; der Grad der Verdünnung sowie die Basicität der ursprünglichen Lösung bedingen das Verhältniss zwischen Al_2O_3 und SO_3 in der Ausscheidung. Verfasser schliesst aus seinen Versuchen, dass die sämmtlichen basischen Aluminiumsulfate aus der Liste der Verbindungen constanter Zusammensetzung gestrichen werden müssen. Die Darstellung eines sauren Sulfates gelang nicht. Schertel.

Holland's Verfahren Iridium zu schmelzen von W. L. Dudley (*Chem. News* **45**, 168). Das Iridium — zur Anfertigung von Spitzen an Schreibfedern dienend — wird in Tiegeln zur Weissgluth gebracht und rasch Phosphor zugesetzt. Man erhält ein geschmolzenes, nach Analysen von F. W. Clarke 7.52 bis 7.74 pCt. Phosphor enthaltendes Metall, welches fast so hart ist wie Rubin, Glas leicht schneidet und den besten Feilen wiedersteht. Es hat Stahlfarbe, wird von Säuren nicht angegriffen und läuft nicht an. Soll ihm der Phosphor entzogen werden, so wird es, in passende Form gegossen, in hessischen Tiegeln in Kalk eingebettet und wiederholt hohen Hitzgraden ausgesetzt.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Glas von W. Seleznew (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (1) 124). Nach den Beobachtungen von Ebell (*diese Berichte* XI, 1136) kann Schwefel als starker Indikator für die Alkalität eines Glases dienen. Es fand sich nämlich, dass wenn ein Glas auf 2.5 Theile Kieselsäure mehr als 1 Theil eines Alkalis enthält, es beim Schmelzen mit Schwefel eine gelbe oder braune Farbe annimmt, in Folge von Bildung eines Schwefelalkalis. Bei Wiederholung dieser Versuche kam Verfasser jedoch zu etwas abweichenden Resultaten. Als er nämlich zu geschmolzenem Glase verschiedener Zusammensetzung, von 1.5 bis 3 Theile Kieselsäure auf 1 Alkali enthaltend, Schwefel, und zwar zu jeder Sorte gleiche Mengen davon hineinwarf, während die geschmolzene Masse mittelst eines Löffels aus feuerfestem Thone scharf durchgerührt wurde, so zeigte es sich, dass in den nach dem Verbrennen des überschüssigen Schwefels herausgenommenen Proben keine scharfe Grenze in der Färbung beobachtet werden konnte. Wird das lösliche Glas zuerst mit dem Schwefel gemengt und dann geschmolzen, so entsteht immer eine Färbung, einerlei ob alkalisches oder saures Glas angewandt wird, nur ist auch hier wieder, ebenso wie bei den zuerst angeführten Versuchen, die Farbe desto intensiver, je mehr das Glas Alkali enthält, selbstverständlich immer gleiche Schwefelmengen vorausgesetzt. Nimmt man dagegen sehr viel Schwefel, so erhält man immer ein schwarzes Glas. Bei fortgesetztem Schmelzen im offenen Tiegel brennt die schwarze Färbung allmählich aus. Zur Entscheidung der Frage, ob die durch Schwefel entstehende Färbung wirklich durch Bildung eines Schwefelalkalis bedingt wird, erhielt Verfasser verschiedene Sorten löslichen Glases tagelang (bis zu einer Woche) im Schmelzen. Die angewandten Gläser enthielten auf 1 Theil Alkali 1.5 bis 3.5 Kieselsäure und wurden mit 15 bis 25 pCt. Schwefel gemengt. Die täglich herausgenommenen Proben wurden zerkleinert, mit Wasser ausgelaugt und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Je dunkler und matter die Proben waren, desto mehr Schwefel wurde hierbei ausgeschieden und desto grösser war die Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Die durchsichtigeren Proben gaben weniger Schwefelwasserstoff und gar keinen Schwefel, woraus Verfasser schliesst, dass die Färbung durch alkalische Polysulfide bedingt wird. Mittelst Schwefel ganz schwarz gefärbtes Glas enthält Schwefeleisen und nicht, wie Péligot annimmt, eine schwarze, allotropische Form des Schwefels. Weiterhin wurden die Versuche von Ebell wiederholt, in welchen Natronglas verschiedener Zusammensetzung in Wasser gelöst und mit Schwefelblumen gekocht wurde. Auch hier erwies es sich, dass alle untersuchten Gläser beim Kochen gelb wurden, mit essigsaurem Blei schwarze Niederschläge gaben und mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelten. Dass die Farbe des Niederschlages öfters bedeutend heller ist, wird durch das

gleichzeitige Ausscheiden von Kieselerde mit dem Schwefelblei bedingt. Werden gepulverte Kali- und Natronsilikate von der Zusammensetzung 3 und 6 Theile Kieselsäure auf 1 Alkali in zugeschmolzenen Röhren ungefähr 2 Tage lang bei etwa 500° mit 1 Aequivalent Schwefel und auch mehr erhitzt, so erfolgt eine fast vollständige Zersetzung, denn beim Auslaugen des Inhalts der Röhren bleibt ein 98 bis 99 pCt. SiO_2 enthaltender Rückstand zurück. Aus echten Gläsern von der Zusammensetzung $6SiO_2 . CaO . Na_2O$; $6SiO_2 . CaO . K_2O$ und $6SiO_2 . PbO . K_2O$ konnten, nach einer gleichen Behandlung, aber mit ihrem halben Gewicht an Schwefel, durch Wasser 13.5 pCt. K_2O, 15 pCt. Na_2O und 21.5 pCt. K_2O ausgelaugt werden. Jawein.

Experimentaluntersuchungen über die Zusammensetzung der Cemente und über die Theorie bei ihrer Darstellung von H. Le Chatelier (*Compt. rend.* 94, 867). Durch Untersuchung frischen Cements mit dem Polarisationsmikroskop und Vergleichung mit künstlich dargestellten Präparaten hat Verfasser folgende Bestandtheile des Cements unterscheiden können: 1) eine Substanz, welche auf polarisirtes Licht nicht einwirkt, und als Calciumaluminat $Ca_3Al_2O_6$ angesprochen wird; 2) eine Substanz, welche schwach auf polarisirtes Licht einwirkt und in gut ausgebildeten Krystallen erscheint. Dieselbe soll Kalkperidot $2CaO . SiO_2$ und die vorzüglichste, wenn nicht die einzig wirksame Substanz der Cemente sein; 3) eine stark braun gefärbte und auf polarisirtes Licht wirkende Substanz, ist von den Cementbestandtheilen am leichtesten schmelzbar und soll ein Kalkferrialuminat $3CaO . 2(Al_2Fe_2)O_3$ sein; 4) kleine Krystalle, welche stark auf polarisirtes Licht einwirken, in geringer Menge vorhanden sind und durch Wasser nicht verändert werden, wahrscheinlich Magnesiumverbindungen. Beim Behandeln des Cements mit Wasser entsteht namentlich ein in sechsseitigen Blättchen krystallisirender Körper, der aus dem Kalkperidot sich bildet; ausserdem aber tritt noch und namentlich aus schnell gebranntem Cement ein in langen verfilzten Nadeln krystallisirender Körper auf, der an trockener Luft verwittert und beim Zusammenbringen mit 50° warmem Wasser zu Pulver zerfällt. Er entsteht aus dem Kalkaluminat $Ca_3Al_2O_6$. Pinner.

Ueber den Einfluss des Drucks auf die Härte des Stahls von Lan (*Compt. rend.* 94, 952). Veranlasst durch eine Mittheilung von Clémandot, dass Stahl durch Zusammenpressen gehärtet werden könne, theilt Verfasser mit, dass in den Werken von St. Jacques in Montluçon (Allier) schon seit mehreren Monaten in grossem Maassstabe der noch flüssige Gussstahl einem Druck von 1000 bis 1500 Atmospären in hydraulischen Pressen ausgesetzt und unter diesem Druck erstarren gelassen wird. Dadurch wird die Härte des Stahls beträchtlich vermehrt. Zugleich hat man daselbst durch vergleichende Versuche gefunden, dass in solchem unter Druck erstarrtem Stahl die

Menge des gebundenen Kohlenstoffs weit grösser ist als in unter gewöhnlichen Verhältnissen erstarrtem Stahl (bei einem Kohlegehalt von 0.7 pCt. betrug die Menge gebundenen Kohlenstoffs im ersten Falle 0.585 pCt., im zweiten Fall 0.49 pCt.), so dass also durch das Zusammenpressen derselbe physikalische und chemische Effekt erzielt wird, wie durch schnelles Abkühlen des Stahls. Pinner.

Reinigung der Schwefelsäure durch Krystallisation von Th. S. Djaden-Moddermann (*Zeitschr. anal. Chem.* **21**, 218). Der Verfasser reinigt die Schwefelsäure durch Krystallisation des Hydrats H_2SO_4 aq. Die gehörig mit Wasser verdünnte Säure wird bei Frostwetter in zweidrittel gefüllten Flaschen ins Freie gesetzt. Zur Trennung der Krystallmasse von der Mutterlauge wurde ein Centrifugalapparat construirt, in welchem die Schwefelsäure nur mit Glas in Berührung kommt. Einmaliges Umkrystallisiren genügt meist die Säure von Blei- und Arsenverbindungen zu befreien. Etwas schwerer lassen sich die letzten Spuren von Stickstoffverbindungen entfernen. In Bezug auf den Schmelzpunkt der Säuren stimmen die Beobachtungen des Verfassers mit denen Lunge's (*diese Berichte* XIV, 2649) überein: Eine Säure von 1.783 spec. Gew. bei 10° C. zeigte einen Schmelzpunkt von + 8° C. WIII.

Ueber die am 23. Juni 1882 (?) gefallene Aetnaasche von L. Ricciardi (*Gazz. chim.* 1882, 57—59).

Organische Chemie.

Synthese des Chinins von E. A. Maumené (*Compt. rend.* **94**, 968). Unter diesem aufregenden Titel hat Hr. Maumené ein versiegeltes Packet an die Academie gesandt mit der Angabe, dass ihm die Synthese des Chinins in sehr einfacher Weise gelungen und dass die Beschreibung der Darstellungsmethode in dem Packet enthalten sei, dass er jedoch eine Reihe physiologischer Versuche zur endgiltigen Feststellung der Identität des von ihm dargestellten Chinins mit dem Pflanzenalkaloïd vor der Veröffentlichung seiner Methode auszuführen beabsichtige. Pinner.

Ueber das ätherische Oel von Licari Kanali von H. Morin (*Ann. chim. phys.* [5] **25**, 427), s. *diese Berichte* XIV, 1290.

Ueber den symmetrischen Bichloräther von Hanriot (*Ann. chim. phys.* [5] **25**, 219—226), s. *diese Berichte* XIV, 674.

Ueber Metaldehyd von Hanriot und Oeconomides (*Ann. chim. phys.* [5] **25**, 426—433), s. *diese Berichte* XIV, 2271.

Ueber die Gesetzmässigkeit bei der Oxydation der Ketone von G. Wagner (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1], 113). Die von Popow aufgestellte Behauptung, dass bei der Oxydation von Ketonen, in welchen beide, dem Carbonyl benachbarte Kohlenstoffatome mit einer gleichen Anzahl von Wasserstoffatomen verbunden sind, d. h. zu Radikalen von gleicher Struktur, aber von verschiedener Grösse gehören, dasjenige Kohlenstoffatom oxydirt wird, das zu dem grösseren Alkylradikale gehört, während das Carbonyl immer mit dem kleineren Alkyle in Verbindung bleibt, beruht nur auf einer einzigen, zuerst von Popow selbst und dann von Völker gemachten Beobachtung, nach welcher als alleiniges Oxydationsprodukt des Aethylpropylketons Propionsäure erscheint. Diese Beobachtung jedoch, und folglich die darauf fussende Schlussfolgerung erweist sich als irrig, denn bei der Oxydation des genannten Ketons bildet sich keine Propion-, sondern Butter- und Essigsäure. Ebenso verläuft die Oxydation des Aethylisobutylketons, aus dem Isovalerian- und Essigsäure entstehen. Es findet also bei der Oxydation der beiden angeführten Ketone gerade das Gegentheil von der Behauptung Popow's statt. Es oxydirt sich nämlich das Carbonyl, indem es mit dem grösseren Alkyle in Verbindung bleibt, während das kleinere Alkyl sich abspaltet. Die Oxydationsversuche werden fortgesetzt, und zwar mit dem normalen Aethylhexyl-, dem Propylisobutyl- und dem normalen Propylhexylketon. Jawein.

Ueber die durch Oxydation bedingte Ueberführung der Phenole in Diphenole von A. P. Dianin (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1], 130). Verfasser sieht sich gezwungen, die vorliegenden, noch nicht vollständig abgeschlossenen Untersuchungen schon jetzt zu veröffentlichen, da einige von ihm erhaltene Produkte bereits von anderen Chemikern untersucht werden (*diese Berichte* XIV, 2345). Beide Naphtole gehen bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid, infolge von Entziehung der Elemente des Wassers, in die entsprechenden Oxydiderivate über. Zur Darstellung des β-Oxydinaphtylens werden 3 Theile bei 150° getrockneten β-Dinaphtols möglichst schnell mit 1 Theil P_2O_5 zusammengerieben und in eine Retorte gebracht, deren Hals senkrecht nach unten gerichtet ist. Beim Erhitzen, das anfangs bis zum Schmelzen der Masse nur mässig, später jedoch sehr stark sein muss, geht eine durchsichtige, gelbe Flüssigkeit über, die sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Letztere wird zu einem feinen Pulver gerieben und in Aether gelöst, wobei eine bedeutende Menge eines rothen Pulvers zurückbleibt. Nach dem Verjagen des Aethers wird das erhaltene Produkt noch mehrere Mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, mit kochender Essigsäure behandelt und wieder mehrere Mal umkrystallisirt. Auf diese Weise gelang es, vollständig farblose, nur schwach fluorescirende Nadeln des Oxydinaphtylens zu

erhalten. Dasselbe schmilzt bei 154° und entspricht der Formel $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ \vdots \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>O$. Es ist sehr beständig, denn weder beim Kochen mit Säuren, noch beim Schmelzen mit Alkalien wird es verändert. Mit Pikrinsäure bildet es eine Verbindung, die aus Aether in rothen, glänzenden Nadeln krystallisirt und durch Wasser wieder zersetzt wird. Die Ausbeute des β-Oxydinaphtylens beträgt 70—75 pCt. der theoretischen Menge. Ganz auf dieselbe Weise gelingt die Darstellung des α-Oxydinaphtylens, nur ist die Ausbeute desselben bedeutend geringer. Um dasselbe jedoch vollkommen rein zu erhalten, muss es erst in die Pikrinsäureverbindung übergeführt werden. Das α-Oxydinaphtylen krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln. — Die Oxydation der beiden isomeren Thymole geht ebenso wie die der Naphtole vor sich, jedoch müssen dabei verschiedene Bedingungen eingehalten werden. Als Oxydationsmittel dienen Eisenoxydsalze. Wird käufliches Eisenchlorid angewandt, so muss dasselbe, da es immer freie Säure enthält, erst durch Marmor neutralisirt werden. Besser ist es, Eisenalaun, $Fe_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4$, anzuwenden, doch da auch hierbei Säure frei wird:

$$2\,C_{10}H_{14}O + Fe_2 . (SO_4)_3 = C_{20}H_{26}O_2 + 2\,FeSO_4 + H_2O + H_2SO_4,$$

so ist man wieder gezwungen, zur Neutralisation zu greifen. Trotzdem gelingt es immer nur einen Theil des angewandten Thymols zu oxydiren, und zwar aus dem Grunde, weil das entstehende Oxydationsprodukt nur bei Anwesenheit eines Ueberschusses an Thymol bestehen kann. Am besten ist es, 1 Theil Thymol mit 16 Theilen Wasser auf dem Wasserbade zu erwärmen und dann abwechselnd bestimmte Mengen titrirter Lösungen von Eisenalaun und kohlensaurem Natrium zuzugiessen. Zuletzt wird der Kolben durch kaltes Wasser abgekühlt, das überschüssige Thymol durch einige hineingeworfene Krystalle von Thymol zum Krystallisiren gebracht und der ganze Kolbeninhalt auf ein Filter gebracht. Nach dem Abdestilliren des Thymols mit Wasserdämpfen wird der Rückstand wiederholt mit Kalilauge ausgezogen, wobei eine zähe, unlösliche Substanz zurückbleibt. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt, zwischen Fliesspapier abgepresst, wieder gelöst, gefällt u. s. f., bis man aus der alkoholischen Lösung schöne, prismatische oder tafelförmige, bei 165.5° schmelzende, dabei theilweise sublimirende Krystalle des α-Dithymols, $\begin{matrix} C_{10}H_{12}.OH \\ \vdots \\ C_{10}H_{12}.OH \end{matrix}$, erhält, das übrigens noch 1 Molekül Krystallwasser enthält: $C_{20}H_{26}O_2 + H_2O$. Dasselbe verhält sich ganz analog den Dinaphtolen. Mit Benzoylchlorid giebt es ein Dibenzoyldithymol, $C_{20}H_{24}(C_7H_5O)_2O_2$, das farb-

lose, mikroskopische Blättchen bildet, die bei 215° schmelzen. Das Cymophenol, das nach Pott (*diese Berichte* II, 121) dargestellt wurde, zeigt zu Eisenoxydsalzen vollkommen dasselbe Verhalten wie das Thymol. Man erhält hierbei das β-Dithymol in langen, feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 154°. Die Ausbeute der beiden Dithymole schwankt zwischen 30 und 40 pCt., doch ist es möglich unter gewissen Bedingungen, die aber leider ein Uebermaass von Zeit erfordern würden, die theoretische Ausbeute zu erreichen. Wenn man nämlich zur Thymollösung nur soviel des Eisensalzes zusetzt, dass auf jedes Gramm des Thymols nicht mehr als 0,02 g Fe_2O_3 kommen, dann den Kolben abkühlt, das Thymol abdestillirt, überhaupt wie oben angegeben verfährt und diese Operation immer wieder mit dem abdestillirten Thymol vornimmt, so erhält man keine Spur eines Nebenproduktes, sondern nur Dithymol, freilich nur in höchst geringen Mengen. Verfasser gedenkt in ähnlicher Richtung auch die Oxydation anderer ein- und mehrwerthiger Phenole zu untersuchen, da nach einigen Vorversuchen auch gewöhnliches Phenol und Metakresol analoge Produkte zu geben scheinen. Wie aus den Phenolen, so werden bekanntlich auch aus Thiophenolen die sogenannten Bisulfide erhalten, doch meint Dianin, dass bei letzteren die Reaktion anders verläuft, indem nämlich bei der Vereinigung zweier Moleküle Thiophenol der Wasserstoff, nicht der aromatischen, sondern der Gruppe SH entzogen und folglich die Bindung durch die Schwefelatome bedingt wird. Zum Schlusse macht Verfasser darauf aufmerksam, dass die Bildung der Diphenole zu den Condensationen gehört, die allen aromatischen Verbindungen im hohen Grade eigen zu sein scheinen. Hierher gehören z. B. die Entstehung des Diphenyls, Dibenzyls, der Dinaphtyle, die Synthesen der Ketone und aromatischen Kohlenwasserstoffe (*diese Berichte* V, 447; IV, 298) u. s. w. Diese Eigenheit ist nur eine Folge der leichten Austauschungsfähigkeit des Wasserstoffs aromatischer Verbindungen. Jawein.

Ueber Oxyazobenzol und einige seiner Derivate von S. Scichilone (*Gazz. chim.* 1882, 108—112). Durch Umkrystallisiren von Oxyazobenzol, welches nach dem Verfahren von Mazzara (*Gazz. chim.* IX, 424) dargestellt worden war, und Auslesen der nadelförmigen Krystalle konnte eine Substanz von 93—96° Schmelzpunkt gewonnen werden, welche noch nicht genau untersucht worden ist. — Das von Wallach und Kiepenheuer (*diese Berichte* XIV, 2617) dargestellte Acetoxyazobenzol wird nochmals beschrieben. Ausser demselben wurden dargestellt: Methyloxyazobenzol (gelbbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 53.5—54°), eine gelbbraune Substanz von 139.5° Schmelzpunkt (durch Einwirkung von Brom auf Oxyazobenzol) und durch Reduktion mittelst Natriumamalgam bei 190° schmelzende Nadeln. Mylius.

Untersuchungen über die drei Fluorbenzoësäuren, Fluortoluylsäure und Fluoranissäure von E. Paternó und V. Oliveri (*Gazz. chim.* 1882, 85—96), vergl. *diese Berichte* XIV, 1203a. Die *p*-Fluorbenzoësäure (1.4) krystallisirt in glatten Nadeln, ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol, überhaupt der Benzoësäure sehr ähnlich, unzersetzt flüchtig und schmilzt bei 180—181°. Ihr Barytsalz ist zusammengesetzt $(C_6H_4FlCO_2)_2Ba + 4H_2O$, das Kalksalz enthält 3 Moleküle Krystallwasser. Die *m*-Fluorbenzoësäure, durch Zersetzung der Diazo-*m*-Amidobenzoësäure mit Fluorwasserstoff erhalten, schmilzt bei 123—124°. Ihr Barytsalz sowohl wie das Kalksalz enthält 3 Moleküle H_2O; das Silbersalz ist wasserfrei; das Natriumsalz enthält $1H_2O$; der Methyläther ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und siedet bei 192—194°. — *o*-Fluorbenzoësäure wurde durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Diazoamidoanthranilsäure erhalten: Letztere entsteht, wenn Anthranilsäure in Aethylnitrit gelöst und mit einer concentrirten Lösung von Salpetrigsäure in Aether versetzt wird. Die Zersetzung durch Fluorwasserstoff findet in diesem Falle langsam statt; es muss daher längere Zeit mit der Flusssäure erwärmt werden. Die *o*-Fluorbenzoësäure bildet feine Nadeln, welche bei 117—118° schmelzen und in Wasser löslicher sind als ihre Isomeren. Das Barytsalz und das Kalksalz derselben haben 2 Moleküle Krystallwasser. — Fluortoluylsäure, aus Diazoamidotoluylsäure (*p*-Amidotoluylsäure, Schmp. 164—165°) gewonnen, bildet farblose Schuppen vom Schmelzpunkte 160—161°, Fluoranissäure (aus Diazoamidoanissäure) feine Nadeln vom Schmelzpunkte 204°. Mylius.

Ueber Sandelöl von P. Chapoteaut (*Bull. soc. chim.* **37**, 303—305). Das Sandelöl wird aus Sandelholz (*Santalum album* aus Bombay) durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. 100 kg Holz geben 1.25—2.8 kg Oel. Letzteres ist eine dickliche Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0.945 bei 15°, siedet zwischen 300—340° und besteht aus zwei Substanzen, von denen die eine gegen 300° siedende die Formel $C_{15}H_{24}O$ aufweist, während die andere bei etwa 310° siedende die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$ besitzt. Erstere überwiegt. Durch wasserfreie Phosphorsäure wird aus beiden Wasser eliminirt, und es entsteht $C_{15}H_{22}$ vom Siedepunkt 245° resp. $C_{15}H_{24}$ bei 260° siedend. Mit ersterem scheint der sauerstofffreie Antheil des Cedernöls identisch, letzteres isomer oder identisch mit dem Copaivaöl. — Im verschlossenen Gefüss auf 310° erhitzt zersetzt sich das Sandelöl wie folgt:

$$4C_{15}H_{24}O = C_{20}H_{30}O + C_{40}H_{62}O_3 + 4H,$$
$$C_{40}H_{62}O_3 = C_{40}H_{60}O_2 + H_2O.$$

Das Oel $C_{20}H_{30}O$ siedet bei 240° und giebt mit Phosphorsäure den bei 175—180° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ vom Geruch

nach Thymian (Cymol). Der Körper $C_{40}H_{62}O_3$, eine dicke Flüssigkeit, siedet bei 340°, die Substanz $C_{40}H_{60}O_2$ oberhalb 350° und besitzt Honigconsistenz. — Das Oel $C_{15}H_{26}O$ muss sich beim Erhitzen ähnlich verhalten, denn unter den Zersetzungsprodukten des Sandelöls findet man Fraktionen von 245—260°, welche nach Abspaltung von Wasser bei 185—200° sieden und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ zeigen. — Mit dem halben Gewicht Eisessigs 7—8 Stunden auf 150° erhitzt giebt Sandelöl 1) den Körper $C_{30}H_{46}O$ ($= 2C_{15}H_{24}O - H_2O$) Sdp. 280—285; 2) den Essigäther, $C_{15}H_{25}O \cdot C_2H_3O$, Sdp. 298, nach Fruchtessenz riechend. Salzsäure bei 125° bildet aus Sandelöl in complexer Reaktion ein Chlorid vom Siedepunkt 275°. Hiernach scheint $C_{15}H_{26}O$ ein Alkohol, $C_{15}H_{24}O$ der dazu gehörige Aldehyd zu sein.

Gabriel.

Untersuchungen über Daturin von L. Pesci (*Gazz. chim.* 1882, 59—61). Aus 4 kg Stechapfelsamen wurden nach einem genau beschriebenen Verfahren 1.9 g Daturin erhalten. Dasselbe lieferte wie das Atropin durch Einwirkung von Salpetersäure Apoatropin.

Myllus.

Oxydationsprodukte der Kohle durch Elektrolyse von A. Millot (*Bull. soc. chim.* 37, 337—339), vergl. Bartoli und Papasogli, *diese Berichte* XIV, 2241 und XV, 249; Millot, *diese Berichte* XIII, 1032. 5procentige Ammoniaklösung sowie 2procentige Kalilauge wurden unter Benutzung von Graphitpolen elektrolysirt, während man die Stromrichtung von Zeit zu Zeit wechselte. Dabei löste sich die auf dem Graphit gebildete, schwarze Substanz in Form gefärbter Wolken los. Aus der Lösung konnte sie durch Säuren abgeschieden werden. Die ammoniakalischen Lösungen der schwarzen Substanz nehmen eingedampft saure Reaktion an, enthalten Ammoniumnitrat und eine eigenthümliche Säure, welche wie folgt isolirt werden kann. Man verdunstet die ammoniakalische Lösung fast völlig, behandelt den Rückstand mit siedendem Alkohol, welcher den durch die Verdunstung abgeschiedenen schwarzen Körper ungelöst lässt, und dampft die alkoholische Lösung ein, wobei undeutliche, kleine Krystalle, eine Mischung von Ammoniumnitrat mit einem sauren Ammoniumsalz, erhalten werden. Die Salzmasse giebt mit Wasser aufgenommen und mit Bleinitrat versetzt einen krystallinischen Niederschlag, den man auswäscht und mit Schwefelwasserstoff zersetzt: aus der von Schwefelblei befreiten, stark sauren Lösung werden durch Eindunsten zu Büscheln vereinte Krystallnadeln erhalten. Die Substanz ist noch zu untersuchen. — Die durch Elektrolyse der 2procentigen Kalilauge erhaltene, schwarze, durch Säure ausgefällte Substanz zeigte die Zusammensetzung:

C = 58.65, H = 3.27, O = 37.72, N = 0.56 pCt.

Trotz 150stündiger Behandlung mit Chlor blieben die Kohlenpole noch stickstoffhaltig. Die schwarze Substanz ist in Alkohol, Aether,

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

Benzol und Chloroform unlöslich, geht dagegen (selbst nach dem Trocknen bei 100°) mit siedend heissem Wasser in Lösung, welche beim Kochen unter Luftzutritt eine Fällung giebt. Die Lösung der Substanz vermag Stickstoff aus der Luft zu fixiren. So stieg z. B., als man Luft durch die Lösung leitete, der ursprüngliche Stickstoffgehalt der Substanz von 0.73 pCt. N nach 23 Tagen auf 3.07 pCt. Nach 52 resp. 95 Tagen war er aber auf 2.73 resp. 1.81 pCt. herabgegangen und die Menge der in der Flüssigkeit vorhandenen Substanz zeigte sich um gewisse Beträge vermindert: es war mithin ein Theil der Substanz verbrannt, ein Theil des fixirten Stickstoffs wieder abgegeben worden. Gabriel.

Vorläufige Mittheilung über die bei der Fäulniss auftretenden Basen von A. Gautier und A. Etard (*Bull. soc. chim.* **37**, 305 — 307). Verfasser haben aus faulenden Substanzen in ziemlichen Mengen zwei Alkaloïde extrahirt: dieselben bläuen stark Lakmus, greifen die Gewebe wie Kali an, sättigen starke Säuren und ziehen Kohlensäure an, krystallisirte Carbonate bildend. Sie sind ölförmig, ihr Geruch ist giftig, phenolartig, mit einem anhaltenden Nachgeruch nach Weissdornblüthen und Schinken. Die eine Base siedet bei 210° und hat das specifische Gewicht 1.0296 bei 0°. Das Chlorhydrat bildet feine Nadeln, ist wenig veränderlich, wird aber durch Säureüberschuss schnell roth, ist sehr löslich, stark bitter. Das Chloroplatinat ist ebenfalls gut krystallisirt (schwach gekrümmte Nadeln) und wenig veränderlich; dagegen zersetzt sich das Goldsalz schnell unter Abscheidung von Gold. Eisenchlorid wird von Salzen der Base zu Chlorür reducirt. — Die andere, ebenfalls ölige Base siedet etwas höher und giebt dabei Ammoniak und phenolartig riechende, in Aether wenig lösliche Substanzen. — Uebrigens scheinen die freien Basen sich sehr leicht zu oxydiren und zu polymerisiren: bei jeder neuen Behandlung bleibt eine braune, pechartige, stickstoffhaltige, theilweis in Salzsäure lösliche Substanz zurück. — Neben diesen Alkaloïden treten noch complexere, veränderlichere Substanzen basischer Natur auf. Wenn man sie mit Kalk, Baryt oder Magnesia freimacht, mit Aether oder Chloroform ausschüttelt und die Auszüge verdunstet, so bleiben diese Basen, mit Phenolen gemischt, zurück. Wird dann die ganze Menge mit Kali gelöst, um darnach die Basen mit Aether zu extrahiren, so entwickelt sich ein starker, charakteristischer Carbylamingeruch: das Pseudocyanür präexistirt nicht, sondern erst das Kali scheint es aus dem Molekül der Basen freizumachen. — Analysen werden in Aussicht gestellt. Gabriel.

Untersuchungen über die Entstehung der Ptomaïne von E. Paternò und P. Spica (*Gazz. chim.* 1882, 63—82). Aus frischem Blut sowohl wie aus Hühnereiweiss wurden durch Ausschütteln der

wässrigen Lösung des alkoholischen Extraktes mit verschiedenen Lösungsmitteln Auszüge erhalten, welche die Reaktionen der sogenannten Ptomaïne gaben. Es scheint daraus hervorzugehen, dass basische Körper zu den normalen Produkten des thierischen Stoffwechsels gehören, die Bildung der sogenannten Ptomaïne also nicht auf die Fäulniss der Eiweisskörper und den krankhaften thierischen Stoffwechsel beschränkt ist. (Vergl. Spica, *diese Berichte* XIV, 274*a* und Selmi, *diese Berichte* XV, 538.) Mylius.

Ueber die Derivate der Photosantonsäure von F. Sestini und L. Danesi (*Gazz. chim.* XII, 82—83). Die Photosantonsäure (*diese Berichte* IX, 1689*b*) liefert bei der trockenen Destillation im Bleibade ausser flüssigen Kohlenwasserstoffen und Kohlensäure nach der Gleichung $C_{15}H_{20}O_4 = C_{14}H_{20}O_2 + CO_2$ Pyrophotosantonsäure, welche in Alkohol und Aether sich löst, bei 94.5° schmilzt und einbasisch ist. Ihr Barytsalz giebt, mit Aetzbaryt trocken destillirt, einen bei 221.5—223° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{13}H_{20}$, isomer mit Dimethylamylbenzol von Bigot und Fittig, und Methyldipropylbenzol von O. Jacobsen. Mylius.

Ueber die wirksamen Bestandtheile von Buxus sempervirens von P. E. Alessandri (*Gazz. chim.* 1882, 96—108). Zur Darstellung der Basen aus Buxus sempervirens zieht der Verfasser das Material mit Oxalsäurelösung aus, fällt mit Ammoniak, löst in Essigsäure, fällt wieder mit Ammon und wiederholt dies unter Anwendung verdünnter Schwefelsäure. Endlich wird der Niederschlag in Alkohol gelöst und nach dessen Verdampfen durch Aether in darin lösliches Buxin und darin unlösliches Parabuxin zerlegt. Durch dieses Verfahren erhielt der Verfasser aus der Rinde Buxin und Parabuxin, aus den Blättern einen neuen Körper Buxeïn. Da aber zwischen Buxeïn und Buxin nur sehr geringfügige Unterschiede vorhanden sind, so meint er selber, es möchte sich vielleicht später herausstellen, dass beide dieselbe Substanz sind. Mylius.

Bemerkungen zu zwei chemischen Publikationen von M. Nencki (*Journ. pr. Chem.* [2] **25**, 268—271). Die Arbeit von Fraude (*diese Berichte* XIV, 2558) wird als oberflächlich kritisirt. — Den HHrn. S. Damm und L. Schreiner (*diese Berichte* XV, 555) wird nachgewiesen, dass die meisten der von ihnen dargestellten Produkte bereits bekannt sind. (S. Nencki und Sieber, *diese Berichte* XIV, 677, Rosicki, *diese Berichte* XIII, 208, Reichl, *diese Berichte* IX, 1429, Barth und Weidel, *diese Berichte* X, 1464.) Mylius.

Ueber Campholurethan von A. Haller (*Compt. rend.* **94**, 869). Um zu erweisen, dass das von ihm früher als Borneolcyanat beschriebene Einwirkungsprodukt von Cyan auf Borneolnatrium in der That Borneolurethan sei, hat Verfasser unter Benutzung der Bischoff'schen

Reaktion eine Verbindung des Urethans mit Benzaldehyd, $C_7H_6(NH.CO_2C_{10}H_{17})_2$, dargestellt. Dieselbe schmilzt bei 185—187°, zersetzt sich theilweise beim Kochen mit Wasser, ist in der Kälte wenig in Alkohol und Aether, leichter in kochendem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in seidenglänzenden Nadeln. Sie löst sich ferner in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig u. s. w. Die Verbindung des Borneolurethans mit gewöhnlichem Aldehyd ist eine dicke gelbe Masse. Mit Essigsäureanhydrid auf 140° erhitzt liefert das Urethan analog den sonstigen Urethanen unter Kohlensäureentwickelung Acetamid und Borneolacetat. Pinner.

Einwirkung von Cyangas auf Mentholnatrium von G. Arth (*Compt. rend.* **94**, 872). Durch Einleiten von Cyangas in Toluol gelöstes Mentholnatrium, Waschen des Produkts mit Wasser, Abdestilliren des Toluols und Umkrystallisiren des Rückstandes wurde Mentholurethan, $C_{10}H_{19}O.CONH_2$, und Mentholcarbonat, $(C_{10}H_{19})_2CO_3$, erhalten, die beide den von Haller dargestellten analogen Borneolderivaten in jeder Beziehung gleichen. Das Urethan schmilzt bei 165°, sublimirt leicht und zersetzt sich bei 200°, das Carbonat schmilzt bei 105°. Pinner.

Einwirkung der rauchenden Salpetersäure und der Salzsäure auf Pilocarpin von P. Chastaing (*Compt. rend.* **94**, 968). Durch Behandlung des Pilocarpins, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, mit einer grossen Menge (ca. 300 Theile) rauchender Salpetersäure entsteht nach Verfasser salpetersaures Jaborandin, $C_{10}H_{12}N_2O_3.HNO_3$, neben einer geringen Menge einer anderen Base, die wahrscheinlich Jaborin ist. Ebenso soll beim Abdampfen von Pilocarpin mit grossen Mengen Salzsäure an der Luft Jaborandin (das Chlorhydrat bildet grosse plattenförmige Krystalle) in kleiner Menge entstehen. Pinner.

Geometrische Formeln der Fumar- und Maleïnsäure, von den Zersetzungsprodukten hergeleitet, von J. A. Le Bel (*Bull. soc. chim.* **37**, 300—302). Dass aus Fumarsäure bei der Oxydation Traubensäure, aus der Maleïnsäure inaktive Weinsäure gebildet wird (vgl. Kekulé und Anschütz, *diese Berichte* XIV, 713; XIII, 2150) erklärt sich nach dem Verfasser ungezwungen aus seiner früher ausgesprochenen Hypothese: die vier Wasserstoffatome (des Aethylens) liegen in derselben Ebene und bilden ein Rechteck. — Die weitere Deduktion ist ohne die beigefügten Zeichnungen, welche die Lagerung der Atome veranschaulichen sollen, nicht verständlich. Gabriel.

Physiologische Chemie.

Reifestudien an Trauben von C. Amthor (*Zeitschr. physiol. Chem.* VI, 227). Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

In 100 Kubikcentimeter		10. August	22. August	4. September
Most	Phosphorsäure	0.0740	0.0656	0.0520
	Asche	0.7104	0.6240	0.5100
	Verhältniss von P_2O_5 zur Asche	1 : 9.6	1 : 9.5	1 : 9.8
Wein	Alkohol Volumprocente	7.25	8.50	9.25
	Extrakt	3.3960	2.9110	2.2700
	Asche	0.4954	0.4060	0.3400
	Phosphorsäure	0.0635	0.0514	0.0273
	Verlust von P_2O_5 gegenüber dem Most	14.7	21.6	47.5
		pCt.	pCt.	pCt.
Kerne	Wasser	57.27	50.75	46.26
	Trockensubstanz bei 100°	42.73	49.25	53.74
	Asche der frischen Kerne	1.34	1.50	1.77
	Asche der trocknen Kerne	3.04	3.14	3.29
	Phosphor der frischen Kerne	0.381	0.436	0.500
	Phosphor der trocknen Kerne	0.892	0.910	0.930
Verhältniss der Phosphorsäure zur Asche der Kerne		1 : 3.4	1 : 3.44	1 : 3.54

Aus dieser Tabelle ergiebt sich, dass der Extraktgehalt der aus unreifen Beeren gekelterten Weine höher ist, als der aus reifen. Weine aus unreifen Trauben haben ferner einen höheren Phosphorsäuregehalt, weil bei der Gährung des unreifen, zuckerarmen Mostes weniger Phosphorsäure zur Hefebildung verbraucht wird. Da in den Kernen das Verhältniss der Phosphorsäure zur Asche constant 1 : 3.5 bleibt, während beide während der Reife zunehmen; da ferner das Verhältniss beider im Most constant 1 : 9.5 bleibt, während die Asche bei der Reife beständig abnimmt, so muss eine gewisse Quantität der Asche, die sich nicht mehr im Most und nicht in den Kernen findet, hinweg und wahrscheinlich in den Stamm hinüberwandern.

Schotten.

Ein Beitrag zur Kenntniss leicht oxydirbarer Verbindungen des Pflanzenkörpers von J. Reinke (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VI, 263). Die alltägliche Wahrnehmung, dass manche ausgepresste Pflanzensäfte beim Stehen an der Luft sich dunkel färben, führte den Verfasser dahin, ein Chromogen in ihnen aufzusuchen, was er auch fand, indem er den Saft der Zuckerrübe mit Bleiessig fällte, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegte und das Filtrat vom Schwefelblei mit Aether extrahirte. Beim Verdunsten des Aethers blieben ölige anfangs vollkommen farblose Tropfen zurück, die sich an der Luft leicht dunkel färbten. Es ist hiermit bewiesen, dass in den farblosen Zellen der Zuckerrübe ein leicht oxydabler Körper enthalten ist, welchen für sich allein d. h. ohne Mitwirkung des lebenden Protoplasmas das atmosphärische Sauerstoffmolekül zu zersetzen im Stande ist. Dem Chromogen giebt der Verfasser den Namen Rhodogen, den Farbstoff nennt er Betaroth. Der letztere zeigt dasselbe Spectrum, wie das Alkannaroth und steht also diesem in chemischer Hinsicht sehr nahe. Durch Reduktionsmittel wird der Farbstoff leicht entfärbt. Ausser dem Chromogen zeigen sich in dem Rückstand nach Verdunsten des Aethers farblose Krystallnadeln; diese indessen lassen sich aus dem Saft der weissen Rübe nur gewinnen, wenn man denselben zuvor nicht erwärmt hat; aus dem Saft der rothen Rübe werden sie reichlicher nach Erwärmen gefunden. Die Ausbeute an Chromogen wird durch vorheriges Erwärmen des Saftes gesteigert. Dass in den lebenden Zellen kein Betaroth gebildet wird, indem sich Schnittflächen von Rüben tagelang an der Luft farblos halten, glaubt der Verfasser am besten dadurch zu erklären, dass in den lebenden Zellen die Oxydation eine energischere ist, d. h. nicht beim Betaroth stehen bleibt, sondern sofort zur Bildung von Kohlensäure, Ameisensäure u. s. w. führt. — Aus dem in derselben Weise verarbeiteten Saft der Kartoffel lässt sich mit Aether eine Substanz ausziehen, die sich an der Luft nicht dunkel färbt, aber mit Eisenchlorid eine schwache Grünfärbung giebt. Hat man den Kartoffelsaft zuvor mit Salzsäure gekocht, so lassen sich ihm durch Aether Krystalle entziehen, die dem Brenzcatechin sehr gleichen und wohl identisch mit der von Gorup-Besanez in den Blättern von Ampelopsis hederacea aufgefundenen Substanz sind. Preusse (*Zeitschr. phys. Chem.* II, 324) ist geneigt, die letztere für Protocatechusäure zu halten, der Verfasser eher für Hydrokaffeesäure. In dem Aetherauszug fand der Verfasser ferner eine in kaltem Wasser unlösliche, krystallinische, sublimirbare Substanz, welche den Geruch des Vanillins besass. Das letztere hat bekanntlich Scheibler auch im Rübenrohzucker gefunden. Der dem Brenzcatechin ähnliche Körper wurde ausserdem in den Knollen von Dahlia variabilis und in Aethalium septicum gefunden; ein davon verschiedener Körper in den Wurzeln von Daucus Carota. — Die in

Bezug auf die erwähnten Körper nächstliegende Hypothese ist wohl die, dass sie Mittelglieder des Stoffwechselprocesses sind und zwar der regressiven Reihe angehörend, durch Spaltung von Eiweissstoffen direkt oder durch Synthese von Spaltungsprodukten derselben entstanden. Ferner liegt es nahe, einen Zusammenhang zwischen ihnen und den Funktionen der Athmung zu muthmaassen. Das Rhodogen spaltet und aktivirt vielleicht den Sauerstoff für die Oxydation der Kohlehydrate in derselben Weise, wie es Hoppe-Seyler für den atomistischen Wasserstoff annimmt. Schotten.

Ein Aetherpercolator zum Gebrauch in physiologischen oder pathologischen Laboratorien von Donald Macphail (*Journ. anat. and physiol.* 15, 105). Verfasser beschreibt und bildet einen einfachen Aetherextraktionsapparat ab, welcher auch das Auskochen mit Aether gestattet. Herter.

Ueber die Dotterpigmente von Richard Maly (*Sitzber. Akad. Wien* II, Mai 1881, p. 1126—1143). Aus der vom Verfasser gegebenen Literaturübersicht sei erwähnt, dass Chevreul und Gobley im Hünereidotter einen röthlichen und einen gelblichen Farbstoff angaben, ohne dieselben genauer zu charakterisiren; die neueren Autoren nahmen nur einen Farbstoff im Eidotter an, den Thudichum (*diese Berichte* II, 63) Luteïn benannte. Der Dotterfarbstoff wurde von Staedeler und Holm (*Journ. pr. Chem.* 100, 141, 148; 1867) vom Bilirubin ausser durch sein Spectrum (ein Absorptionsstreif auf F, ein zweiter mitten zwischen F und G) durch folgende Merkmale unterschieden: 1) er wird durch Alkalien der Chloroformlösung nicht entzogen, 2) durch rauchende Salpetersäure erst gebläut, dann entfärbt, 3) durch concentrirte Schwefelsäure grün oder blau gefärbt. Er ist nach Capranica (*diese Berichte* XI, 153) mit dem Pigment der Oelkugeln der Retina identisch (vergl. Kühne, *Unters. a. d. physiol. Inst. Heidelberg* 1, 341; 1878). Maly untersuchte die farbstoffreichen rothen Eier von Seespinnen (Maja Squinado), welche wegen ihres geringen Fettgehaltes (Aetherextrakt der trockenen Eier 13.78 pCt.) ein geeignetes Material darstellen. Er wies darin neben dem gelben (Vitellolutein) ein rothes Pigment (Vitellorubin) nach. Das Vitellorubin ist unlöslich in Petroleumäther, wird durch Thierkohle den Lösungen entzogen und zeigt ein breites Absorptionsband, F bedeckend. Das Vitelloluteïn ist löslich in Petroleumäther und zeigt die beiden oben erwähnten Absorptionsstreifen. Aus dem Alkoholextrakt der trockenen Eier fällt gesättigtes warmes Barytwasser das Vitellorubin, welches nach Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol und Eintragen desselben in verdünnte Salzsäure als krümlich weiche, kirschrothe Masse erhalten wird, mit Fettsäuren und etwas P-haltiger Substanz verunreinigt. Die Masse wird noch feucht mit gebrannter

Magnesia verrieben, das Gemenge mit kaltem Alkohol ausgesogen und dann mit Aether oder Chloroform digerirt, welche die Magnesiumverbindung des Vitellorubins in Lösung bringen; Zusatz von viel Alkohol fällt die Verbindung wieder aus, deren weitere Reinigung durch Behandeln mit Säure, Lösen in Aether und Schütteln mit Alkalien grosse Verluste herbeiführt. Eine zweite vom Verfasser p. 1139 mitgetheilte Reinigungsmethode (Kochen des Alkoholauszugs mit Natronlauge u. s. w.) ist mit noch grösseren Verlusten verbunden. — Das Vitelloluteïn wird aus der von der Vitellorubin-Baryt-Verbindung abfiltrirten Flüssigkeit durch öfteres Ausschütteln mit Petroleumäther annähernd rein erhalten, nachdem durch die ersten Portionen Petroleumäther, Fett und Cholesterin entfernt sind. — Jedes der beiden Pigmente, deutlicher Vitellorubin, zeigt obige Farbenreaktionen, beide sind frei von Eisen und auch frei von Stickstoff, was einen näheren Zusammenhang mit dem Blutroth ausschliesst, wie auch das reichliche Vorkommen in den Eiern Wirbelloser, welche kein Haemoglobin besitzen, gegen einen solchen Zusammenhang spricht. Krystallinisch wurden die Pigmente nicht erhalten, weshalb Maly ihre Identität mit dem Farbstoff der Corpora lutea, welchen Piccolo und Lieben (*Med. Centralbl.* 1869, 1) als Haemoluteïn bezeichneten, für zweifelhaft hält. Die Pigmente bleiben unter Einfluss von Licht und Luft. Herter.

Ueber Fettansatz im Thierkörper von A. Lebedeff (*Centralbl. med. Wissensch.* 1882, 129—130; vorl. Mitth.) In Fortsetzung seiner Untersuchungen (*diese Berichte* XV, 535) unterwarf Lebedeff zwei Hunde einen Monat hindurch vollständiger Inanition; sie verloren dabei ca. 40 pCt. an Gewicht, und es ist anzunehmen, dass sie ihr Körperfett vollständig einbüssten. Nachdem dieselben nun drei Wochen lang neben fast fettfreiem Fleisch, der eine Leinöl, der andere Hammeltalg (Schmelzpunkt über 50°) erhalten hatten, wurden sie getödtet. Die Gewebe des ersteren enthielten grosse Mengen von flüssigem, bei 0° nicht erstarrendem Fett, ähnlich dem Leinöl, das Fett des anderen war fast identisch mit Hammeltalg (normales Hundefett, bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssig, schmilzt noch Subbotin (*Zeitschr. f. Biologie* 6, 139) zwischen 30 und 42°). Das Nahrungsfett war demnach unverändert in das Fettgewebe abgelagert worden. Auch das Milchfett scheint Verfasser in direkter Beziehung zum Nahrungsfett zu stehen. Herter.

Beiträge zur Kenntniss der Bildung und Zersetzung des Tyrosins im Organismus von H. Blendermann (*Zeitschr. physiol. Chem.* VI, 134). Tyrosin ist neben Leucin als constanter Bestandtheil des Urins bei acuter gelber Leberatrophie gefunden worden; viel seltener bei Phosphorvergiftung, obwohl es im letzteren Falle von sämmtlichen Beobachtern übereinstimmend in der Leber und anderen

Organen gefunden wurde. Verfasser hat in zwei Fällen von tödtlicher Phosphorvergiftung Tyrosin im Urin gefunden. Im zweiten Falle enthielt der Harn am 7., dem Todestage, 1.7 gr Tyrosin, während er noch am Tage vorher frei davon war. Gleichzeitig wurde Leucin constatirt und eine bedeutende Vermehrung der gepaarten Schwefelsäuren und der aromatischen Oxysäuren. Im Harn von 2 Hunden, welche während 20 resp. 17 Tagen zu der täglichen Nahrung einen Zusatz von 0.005 bis 0.5 gr Phosphor enthielten, wurde kein Tyrosin gefunden und keine Vermehrung der Phenole, dagegen gesteigerte Ausscheidung der aromatischen Oxysäuren. Bei einem Hunde, dem mit der Nahrung 10 g Tyrosin eingegeben wurden, zeigte sich eine vermehrte Ausscheidung der Oxysäuren; die Aetherschwefelsäuren und Phenole waren nicht vermehrt; Tyrosin konnte in Krystallen nicht aus dem Harn gewonnen werden; doch wurde derselbe nach Entfernung der Oxysäuren noch durch Millon'sches Reagens gefärbt. An sich selbst beobachtete der Verfasser nach Einnahme von je 5 g Tyrosin während dreier Tage Vermehrung der Phenolausscheidung. Die Aetherschwefelsäuren und Oxysäuren waren nicht vermehrt. Beim Kaninchen war der Erfolg mehr dem beim Hunde analog, d. h. geringe Vermehrung der Phenole, dagegen bedeutende Vermehrung der Oxysäuren, an einem Tage bis auf das 14fache (das Thier hatte binnen einer Woche 20 g Tyrosin bekommen). Die Oxysäuren bestanden im letzten Falle aus Hydroparacumarsäure, Oxyphenylessigsäure und einer, in Wasser schwieriger löslichen Säure, Schmelzpunkt 162—164°, deren Analyse zu der Formel einer Oxyhydroparacumarsäure führte. Ausserdem fand sich in dem ätherischen Auszug eine in Wasser, Alkohol und Aether schwer lösliche, bei ca. 275° schmelzende Substanz, wahrscheinlich das Hydantoïn der Hydroparacumarsäure



Zu dieser Annahme führen sowohl die Analysen, als der Umstand, dass der Körper beim Erhitzen mit Barytwasser Tyrosin lieferte. Das Hydantoïn wäre aus dem Tyrosin durch Addition der Elemente der Cyansäure und Abscheidung von Wasser entstanden, ebenso wie nach der Beobachtung von Schiffer (*diese Berichte* XIV, 2596) im Organismus aus Sarkosin Methylhydantoïn entsteht. — Was den Nachweis des Tyrosins betrifft, so ist nur die Methode von Frerichs und Städeler (*Wiener med. Wochenschrift* 1850, No. 30) zuverlässig, nach welcher das Tyrosin im krystallinischen Zustand gewonnen wird. Eine Rothfärbung mit Millon'schem Reagens in dem von Phenolen und Oxysäuren durch Aetherextraction befreiten Harn beweist nicht die Anwesenheit von Tyrosin, da der normale menschliche Harn ausser den

genannten Substanzen noch andere enthält, welche gleichfalls beim Erwärmen mit Millon's Reagens Rothfärbung geben. Nach der Frerichs-Städeler'schen Methode konnte der Verfasser freilich Tyrosin nur dann wiederfinden, wenn er einem Liter Harn nicht weniger als 0.5 g davon zusetzte. In einer Anzahl pathologischer Urine (von Phtisis, Pneumonie, acutem Gelenkrheumatismus, Leberechinococcus, Lebercarcinom) fand der Verfasser weder Tyrosin noch Leucin. Die Mittheilungen von Anderson (*Brit. med. journ.* 1880, 381), wonach diese beiden Säuren bei den verschiedensten Krankheiten im Urin auftreten sollen, sind demnach mit Vorsicht aufzunehmen. Schotten.

Ueber den Nachweis und die Darstellung von Phenolen und Oxysäuren aus dem Harn von E. Baumann (*Zeitschr. Physiol. Chem.* VI, 183). Die Abhandlung ist eine Zusammenstellung der grösstentheils schon früher an verschiedenen Stellen veröffentlichten Methoden. Die Phenole (Phenol, *o*- und *p*-Kresol) werden aus der angesäuerten Lösung destillirt, aus dem Destillat mittelst Bromwasser gefällt, der allmählich in Nadeln übergegangene Niederschlag nach 2 bis 3tägigem Stehen abfiltrirt und als Tribromphenol bestimmt. In letzteres geht bekanntlich auch das zuerst ausfallende Tetrabromkresol mit der Zeit über (*diese Berichte* XII, 804). Man findet nach dieser Methode 87—92 pCt. des in der Lösung enthaltenen *p*-Kresols; der Rest bleibt in den Mutterlaugen gelöst. Hinsichlich der Bestimmung des *p*-Kresols als *p*-kresolsulfosaures Barium vergl. *diese Berichte* XII, 706. Aus dem Gemenge der löslichen sulfosauren Bariumsalze kann durch Umwandlung in die Kaliumsalze und Verdunstenlassen der Lösung *p*-phenolsulfosaures Kalium gewonnen werden. Das *o*-Kresol wird durch Schmelzen des Phenolgemenges mit Kalihydrat als Salicylsäure nachgewiesen. Die Phenole des Pferdeharns bestehen nach Versuchen des Verfassers bis zu 85 pCt. aus Parakresol; auch in den Phenolen des menschlichen Harns ist nach Brieger (*diese Berichte* XIII, 1143), das Parakresol vorwiegend. Spuren von Phenol, z. B. in normalem Harn von Hunden und Hühnern, die mittelst Bromwasser nicht mehr nachweisbar sind, lassen sich durch Erwärmen des Destillats mit einigen Tropfen von Millon'schem Reagens erkennen. Zur Gewinnung von Brenzcatechin und Hydrochinon wird der Harn nach bekannter Methode verarbeitet. Er wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure $^1/_2$ Stunde erwärmt, nach dem Erkalten mit Aether extrahirt, der Auszug mittelst Natriumcarbonat von Säuren befreit und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand mit kleinen Mengen einer gesättigten Lösung von Chlornatrium oder Natriumsulfat extrahirt. Aus den Salzlösungen werden die geringen Mengen flüchtiger Phenole abdestillirt und danach das Brenzcatechin und Hydrochinon mit Aether extrahirt. Aus der wässrigen Lösung eines Gemenges beider wird

das Brenzcatechin durch Bleiacetat gefällt. Geringe Mengen desselben lassen sich auch durch Extrahiren des trockenen Gemenges mit kaltem Benzol entfernen. Brenzcatechin ist im normalen menschlichen Harn stets in kleinen Mengen enthalten, etwas reichlicher im Pferdeharn; es fehlt ganz im Harn von mit Fleisch gefütterten Thieren. Hydrochinon ist im normalen menschlichen Harn noch nicht aufgefunden worden, sondern nur nach Eingabe von Phenol und phenolschwefelsauren Salzen (Baumann und Preusse, du Bois-Reymond, *Archiv* 1879, 245). Im normalen Pferdeharn ist das Vorhandensein von Hydrochinon nach Versuchen des Verfassers wahrscheinlich. Im Harn eines Hundes, der neben seinem gewöhnlichen Futter binnen 8 Tagen 104 g Benzol erhielt, fand der Verfasser neben Brenzcatechin 0.560 g reines Hydrochinon; ein zweiter Hund lieferte nach Fütterung mit gleichfalls 104 g Benzol 0.514 g Hydrochinon. Nencki und Giakosa (*Zeitschr. phys. Chem.* IV, 336) und Schmiedeberg (*Archiv f. exp. Path. u. Pharm.* XIV) konnten nach Benzolfütterung nur Brenzcatechin, aber kein Hydrochinon nachweisen. Schmiedeberg schloss hieraus, dass die Oxydation des Benzols im Organismus anders verlaufe, als die des Phenols oder der Phenolschwefelsäure. — Paroxyphenylessigsäure und Hydroparacumarsäure finden sich nach den Versuchen des Verfassers im normalen menschlichen Harn. Sie werden nach bekannter Methode durch Ausfällen mit basischem Bleiacetat rein gewonnen und zwar aus dem Filtrat der Lösung, welche mit neutralem Bleiacetat versetzt war, so lange noch ein Niederschlag entstand. Zur weiteren Reinigung werden sie nöthigenfalls mittelst kohlensauren Baryts in die Barytsalze übergeführt und von Neuem durch Säure ausgeschieden. Aus menschlichem Harn erhält man die Säuren leichter rein, als aus Pferde- oder Hundeharn. Eine scharfe Trennung beider Säuren existirt nicht; die Hydroparacumarsäure ist in Wasser und siedendem Benzol etwas leichter löslich, als die Paroxyphenylessigsäure. Eine Oxymandelsäure (Schmp. 162°) fanden Schultzen und Ries in mehreren Fällen von acuter Leberatrophie neben Tyrosin im Harn. Verfasser fand eine bei 167—168° schmelzende Oxysäure neben den anderen Oxysäuren und Tyrosin im Harn nach einer tödtlichen Phosphorvergiftung. Die Säure war in siedendem Benzol unlöslich (vergl. auch H. Blendermann, vorherg. Referat). Gallussäure findet sich zuweilen im Pferdeharn; sie wird schon durch neutrales Bleiacetat gefällt. Schotten.

Metalbumin und Paralbumin von Olof Hammarsten (*Zeitschr. physiol. Chem.* VI, 194). Aus ungefärbten Ovarialflüssigkeiten wurde durch Verdünnen mit Wasser, Filtriren und Fällen mit Alkohol eine Substanz erhalten, welche alle Eigenschaften von Scherer's Metalbumin besass. (Verh. der *phys. med. Ges.* in Würzburg 1852 und 1864—65). Diese Substanz gab nach nochmaligem Lösen in Wasser,

Wiederausfällen mit Alkohol und Waschen mit Alkohol und Aether bei der Analyse folgende Zahlen, für aschefreie Substanz berechnet:

	C	H	N	S	Asche
Präp. I:	49.44	7.01	10.28	—	1.1
Präp. II:	50.05	6.84	10.27	1.25	1.4

Die Präparate erwiesen sich als frei von Eiweiss und von Eiweiss- oder Schleimpepton. Nach seiner Zusammensetzung sowohl, wie nach seinen Eigenschaften, steht das Metalbumin dem Mucin näher, als dem Eiweiss; auch dies giebt beim Kochen mit Säuren eine reducirende Substanz [eine Eigenschaft, die freilich nach den Untersuchungen von Landwehr (*diese Berichte* XIV, 2699) reinem Mucin aus Galle nicht zukommt]. Es unterscheidet sich aber von Mucin hauptsächlich durch die Nichtfällbarkeit mit Essigsäure und dadurch, dass es durch Alkohol auch nach längerer Zeit nicht verändert wird. Verfasser schlägt also für das Metalbumin den Namen Pseudomucin vor; er hält es für nicht unwahrscheinlich, dass das sogenannte Metalbumin nur ein verändertes und verflüssigtes Colloïd, verunreinigt durch wenig Eiweiss, sei. Das Paralbumin, zuerst von Scherer (*loc. cit.*) gleichfalls aus Ovarialflüssigkeit auf demselben Wege wie das Metalbumin dargestellt, hält der Verfasser nur für ein durch Serumglobulin resp. Serumalbumin stark verunreinigtes Metalbumin (Pseudomucin); denn es wird durch gründlicheres Reinigen dem letzteren ähnlicher und ferner lässt sich durch Mischen von Metalbumin mit den genannten Eiweissstoffen eine Substanz bereiten, die alle Eigenschaften des Paralbumins besitzt. Auch die Analyse von Paralbumin deutet auf ein solches Gemenge. Die Erkennung von Paralbumin läuft also auf einen Nachweis von Metalbumin hinaus. Die zu prüfende Flüssigkeit muss nach dem Kochen ein opalisirendes, weissliches Filtrat geben, aus welchem durch Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren eine reducirende Substanz gewonnen werden kann: zwei Punkte, auf welche bereits Huppert aufmerksam gemacht hat. Nach diesem Verfahren hat Verfasser Paralbumin in allen von ihm untersuchten typischen Ovarialflüssigkeiten nachweisen können, niemals aber in gewöhnlichen Transsudaten. In den Fällen, wo es in den Ascitesflüssigkeiten nachweisbar war, fand sich auch eine Ovarialgeschwulst vor, welche einen Theil ihres Inhaltes in die Bauchhöhle ergossen hatte. Schotten.

Zur Pathologie der Rachitis von Adolf Baginsky (*Virchow's Arch.* 87, 301—318). Ausführliche Mittheilung der *diese Berichte* XIV, 2701 referirten Untersuchungen. Nachzutragen ist, dass Verfasser bei seinen Versuchshunden auch den Einfluss von Kalkentziehung und Milchsäurezufuhr auf die Zusammensetzung der Leber prüfte. Baginsky fand früher bei Rachitis sowie bei Verdauungsstörungen in den Fäces der Kinder mehr Kalk als normal, während der Harn

keine Veränderung in der Kalkausscheidung erkennen liess. Seemann (*Virchow's Arch.* 77, 299) erklärte die Rachitis durch Kalkarmuth, hervorgerufen durch Mangel an Salzsäure im Magensaft. Dagegen führt Baginsky an, dass auch neutrale Peptonlösung 1 : 150 Calciumphosphat bei Digestion auf dem Wasserbade zu lösen vermöge, eine Kalkaufnahme also auch bei mangelnder Salzsäure stattfinden könne; im Kalkmangel allein liege das wesentliche causale Moment der Rachitis nicht. Herter.

Ueber ein praktisches Desinfectionsverfahren mit Bromdampf und dessen sporentödtende Wirkung von A. Wernich (*Centralbl. med. Wissensch.* 1882, 180—183). Wernich bediente sich eines von A. Frank angegebenen Verfahrens (Imprägnation von geformtem, sehr porösem Kieselguhr mit flüssigem Brom, welches an der Luft allmählich verdampft). Die in dem Versuchraume vertheilten Milzbrandsporen wurden unschädlich gemacht, wenn in demselben innerhalb 6 Stunden pro Kubikmeter 4 g Brom zur Verdampfung gebracht wurden. Die *Mittheilungen a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte* S. 275 hielten die Bromdesinfection wegen der hohen Kosten für praktisch nicht verwerthbar; obiges Verfahren kostet 2 Pfennige pro Kubikmeter. Herter.

Untersuchungen über die Beziehungen der geistigen Thätigkeit zum Stoffwechsel von Speck (*Arch. f. exper. Pathol.* 15, 81 bis 145). Verfasser bespricht in eingehender Weise die ausgedehnte Literatur, welche über obige und verwandte Fragen vorliegt; er vergleicht den Stoffwechsel der Muskeln mit dem der Nerven, über welchen noch wenig sichere Thatsachen bekannt sind. Die Untersuchungen über den Einfluss von Schlaf und Wachen auf die Ausscheidungen, welche Verfasser ausführlich resumirt, lassen den Einfluss der geistigen Ruhe nicht klar erkennen, weil im Schlaf nicht nur die Thätigkeit des Gehirns, sondern auch die der Muskeln und meist auch die der Verdauungsorgane ruht. Speck's Untersuchungen führten zu negativen Resultaten. Dreistündige geistige Arbeit vermehrte weder die Ausscheidung des Harnstoffs noch die der Phosphorsäure, welche häufig in direkte Beziehung zur Nerventhätigkeit gebracht wird. Die Versuche über Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureausscheidung, welche 9—16 Minuten dauerten, hat Speck theils an sich selbst, theils an einer anderen Versuchsperson nach der in den *Sitzber. d. Ges. z. Beförd. d. ges. Naturw. z. Marburg*, Bd. 10, 1877 mitgetheilten Methode angestellt. Wurde der störende Einfluss der die gewählte geistige Arbeit (Lesen, Schreiben, Rechnen) begleitenden Muskelbewegungen ausgeschlossen, so zeigte sich keine deutliche Zunahme des Gesammtstoffwechsels bei geistiger Arbeit, wie aus folgenden aus Versuchen 15 und 18 (Ruhe) und Versuchen 16. und 17 (Arbeit) pro Minute berechneten Mittelzahlen hervorgeht:

	Eingeathmete Luft	Ausgeathmete Luft	Sauerstoff-Aufnahme	Kohlensäure-Ausscheidung	Zahl der Athemzüge	Tiefe der Athemzüge
Ruhe	6514	6474 Ccm	0.408 g	0.480 g	6.0	1106 Ccm
Arbeit	6557	6495 »	0.429 g	0.486 g	5.4	1214 »

Herter.

Ueber die Störungen nach ausgedehnten Hautverbrennungen von Catiano (*Virchow's Arch.* **87**, 345—363). Catiano stellt die Hypothese auf, dass in der Haut vorhandenes ameisensaures Ammoniak bei der Verbrennung in Blausäure übergehe und diese oder die im Körper aus derselben wieder entstehende Ameisensäure die Störungen veranlasse; der chemische Nachweis dieser Substanzen wurde nicht versucht. (Vergl. *diese Berichte* XIV, 273, 2590). Herter.

Analytische Chemie.

Kaliumpermanganat und Chromsäure als Absorptionsmittel für Stickoxyd von C. Böhmer (*Zeitschr. anal. Chem.* **21**, 212). Der Verfasser empfiehlt zur Absorption von Stickoxyd bei Sachse-Kormann'schen Methode der Bestimmung von Amidosäure an Stelle von Eisensulfatlösung oder Sauerstoff eine Lösung von Kaliumpermanganat[1]) oder Chromsäure zu verwenden. Benutzt man eine alkalische Lösung von übermangansaurem Kali, so dient dieselbe gleichzeitig zur Entfernung der Kohlensäure. Erwärmung wirkt fördernd und es ist möglich mehrere Dutzend Amidbestimmungen mit Hülfe dieser Absorptionsmittel an einem Tage auszuführen. Chromsäure in salpetersaurer Lösung leiste die besten Dienste, wenn die Kohlensäure nicht gleichzeitig entfernt werden soll. Will.

Ueber die Bestimmung von Salpetersäure und salpetriger Säure in Form von Ammoniak von A. Guyard (*Compt. rend.* **94**, 951). Verfasser giebt ein einfaches Verfahren, um Stickstoff in allen seinen Sauerstoffverbindungen als Ammoniak zu bestimmen. Das Verfahren beruht darauf, dass alle Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs durch Glühen mit Natronkalk bei Gegenwart von Grubengas in Ammoniak übergehen. Die Manipulationen sind dieselben wie bei der Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp-Will. Man mischt 5 g trockenes Natriumacetat mit 45 g Natronkalk, bringt von der Mischung 10—15 g auf den Boden eines Verbrennungsrohrs, vermengt die zu Pinner.

[1]) Ist auch schon von Lunge zu gleichem Zweck bei der Analyse der Kammergase benutzt *Chem. Zeitg.* 1881, 916.

untersuchende Substanz mit dem Rest der Mischung, füllt die Röhre mit Natronkalk und führt die Zersetzung nach bekannter Methode aus.

Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation von O. Knublauch (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 161—165.) Die in dem Destillationskölbchen durch Kochen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Kalilauge entwickelten Dämpfe werden durch ein doppelt gebogenes Rohr in einen Cylinder eingeführt, in dessen oberen verengten Theil das Verbindungsrohr mittelst eines Kautschukstopfens befestigt ist, während der untere Theil des Cylinders offen und an mehreren Stellen nach aussen aufgebaucht ist, um die austretenden Gasblasen zu vertheilen. Der Cylinder taucht mit dem unteren Rande in die in einem weiteren Cylinder befindliche Säure, welche mit etwas Rosolsäure versetzt ist, ein, und seine Stellung kann durch eine um seinen Hals befestigte Korkscheibe, welche auf dem Rand des weiteren Gefässes aufliegt, in seiner Stellung regulirt werden. Der ganze Absorptionsapparat kann in ein Kühlgefäss eingestellt werden. Nach der Destillation wird die überschüssige Säure im Absorptionsgefässe selbst zurücktitrirt. Die Bestimmung erfordert 12—15 Minuten. Eine Zeichnung des Apparats findet sich im Original. Derselbe ist bei Fr. Müller in Bonn käuflich zu haben. WIN.

Ueber die Darstellung von Normalsäure von O. Knublauch (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 165). Der Verfasser verwendet als Grundlage für die Bereitung von Normalsäuren das neutrale Ammonsulfat, das leicht rein zu erhalten ist, kein Krystallwasser enthält und bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden kann. 10 g des reinen bei 100° getrockneten und gewogenen Salzes werden in einem 500 ccm Kolben gelöst bis zur Marke aufgefüllt, und nun je 50 ccm in die etwas zu concentrirte Säure nach vorstehend beschriebenem Verfahren destillirt. Nach Rücktitrirung der Säure mit darauf eingestellter Natronlauge erfährt man die Anzahl der durch das Ammoniak des angewandten Ammonsulfat neutralisirten Kubikcentimeter und nach der Gleichung

$$132 : 1000 = \text{angew. Menge } (NH_4)_2SO_4 : X.$$

die Anzahl Kubikcentimeter, bis zu welcher die ersteren verdünnt werden müssen, damit die Säure normal werde. WIN.

Ueber die Ausdehnung der wichtigsten Titrirflüssigkeiten durch die Wärme von A. Schulze (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 167). Casamajor (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 177) hat gezeigt, dass bei genauen volumetrischen Bestimmungen die Correktionen für die Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme nicht vernachlässigt werden dürfen. Derselbe hat mit Rücksicht auf die grosse Verdünnung der bei der Massanalyse benutzten Lösungen die Benutzung der Ausdehnungstabellen des reinen Wassers empfohlen. Der Verfasser hat

nun untersucht, ob nicht schon diese verdünnten Titrirflüssigkeiten in ihren Volumänderungen merklich von denen des destillirten Wassers abwichen. Es wurden 16 der wichtigsten Lösungen geprüft. Die Resultate der Arbeit sind in einer Anzahl Tabellen zusammengestellt. Es zeigte sich, dass die betreffenden Flüssigkeiten trotz der grossen Verdünnung in Bezug auf die Ausdehnung durch die Wärme sich oft bemerkbar vom Wasser unterscheiden, wenn auch die Differenzen nicht so gross sind, dass bei maasanalytischen Bestimmungen durch Anwendung der für destillirtes Wasser berechneten Correktionen erhebliche Fehler entstehen würden.

Will.

Apparat zum Auswaschen mit Wasser nicht mischbarer Flüssigkeiten von M. Goldstein (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882, (1) 152). Eine Flasche, die mit einem doppelt durchbohrten Korken versehen ist, wird zu $^1/_3$ mit der auszuwaschenden Flüssigkeit, z. B. Petroleum, angefüllt. Durch den Kork geht ein bis zum Boden reichendes Rohr, das zum Abfluss des Waschwassers bestimmt ist, und ein zweites Rohr, das mit der Wasserleitung verbanden wird und dessen in die Flasche reichender Theil so gebogen ist, dass das durch ihn einfliessende Wasser die innere Wand der Flasche unter einem schiefen Winkel trifft. Während des Auswaschens muss der gebogene Röhrentheil sich gerade inmitten des Petroleums befinden, denn dann wird beim Oeffnen des Wasserkrahnes letzteres in eine rotirende Bewegung versetzt und auf diese Weise ausgewaschen. Hat man eine Flüssigkeit auszuwaschen, die schwerer als Wasser ist, so braucht man nur das Ausflussrohr zu heben und das gebogene dagegen tiefer in die Flasche zu senken. Der Apparat wirkt automatisch.

Jawein.

Bemerkungen zur Ermittlung des specifischen Gewichts fester und flüssiger Körper von G. Brügelmann (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 178). Der Verfasser empfiehlt als eine schnell ausführbare und auch für wissenschaftliche Zwecke hinreichend genaue Resultate liefernde Methode der specifischen Gewichtsbestimmung ein schon von Phipson (*Dingl. p. Journ.* 166, 79) vorgeschlagenes Verfahren. Hiernach lässt man bei der Untersuchung flüssiger Substanzen nur ein möglichst grosses Volum derselben aus einem graduirten Messinstrument ausfliessen und wägt dasselbe. Feste Körper werden gewogen und dann in die eine geeignete Flüssigkeit enthaltende Messbürette gebracht. Die Differenz im Flüssigkeitsstand vor und nach dem Einbringen giebt das Volum der abgewogenen Menge der Substanz. Es ist wichtig eine Flüssigkeit zu nehmen, welche die Körper vollständig benetzt. Bei Anwendung von 5—100 g von den leichtesten bis zu den schwersten Körpern aufsteigend, genügt das Abwägen auf einer für Centigramme empfindlichen Tarirwage.

Will.

Notizen zur Phosphorsäurebestimmung von C. Mohr (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 216). Die titrimetrische Bestimmung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia mit Uranlösung nach Joulie, welcher den Niederschlag in verdünnter Salpetersäure zu lösen, mit Ammoniak zu übersättigen und wieder in verdünnter Essigsäure zu lösen empfiehlt, hat den Nachtheil, dass zu grosse Mengen neutraler Ammoniaksalze in Lösung kommen, welche die Endreaktion mit Ferrocyankalium verzögern. Ebenso wirken grössere Mengen neutraler Kalk- und Alkalisalze störend, weshalb der Verfasser für seine Uranlösung einen doppelten Titer einerseits für kalkarme Lösungen (Superphosphate, Mejillonesguano u. s. w.), andrerseits für kalkreiche (Mergelphosphate) herstellt. So wurde z. B. der Titer für Superphosphate = 0.0041, für Mergelphosphat . 0.0039 gefunden. Wurde der Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia filtrirt, das überschüssige Ammoniak abgedunstet, dann erst in Essigsäure gelöst und mit Uranlösung titrirt, so wurden genügend genaue Resultate erhalten. Das früher (*diese Berichte* XIII, 1036) mitgetheilte Verfahren, Phosphorsäure mittelst Uranlösung bei Gegenwart von Eisen zu bestimmen, wird etwas modificirt. Das Eisen soll schon vor der Ausfällung der Phosphorsäure mit Ferrocyankalium gefällt werden. Statt pulverisirten Ferrocyankaliums wird eine 5 pCt. Lösung desselben verwandt. Dieselbe wird aus einer kleinen Kugelpipette mit Glashahn tropfenweise zugesetzt. Man überzeugt sich durch eine Tüpfelreaktion mit Uranlösung, ob der Fällungspunkt erreicht ist. Will.

Methode zur Entdeckung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd und anderen Metalloxyden von A. Orlowski (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 215). Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, etwas reine Schwefelmilch zugesetzt und zum Kochen erhitzt. Bei Gegenwart von Kupferoxydul tritt Schwärzung ein. Hat man Lösungen, welche sich beim Kochen verändern, so wirft man in die saure Lösung ein Stück Schwefel und lässt sie 10—12 Stunden ruhig stehen. Sehr geringe Quantitäten Kupferoxydul geben sich durch oberflächliche Bräunung des Schwefels oder schwarze Flecken auf demselben kund. Will.

Ueber die Bestimmung der im Werkkupfer enthaltenen fremden Elemente von R. Fresenius (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 229). Der von W. Hampe (*Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen* 27, 205 und *Zeitschr. anal. Chem.* 13, 176) mitgetheilte Gang zur Bestimmung der im Werkkupfer enthaltenen fremden Metalle, nach welchem das Kupfer elektrolytisch abgeschieden wird, kann nur in Laboratorien ausgeführt werden, in welchen solche elektrolytische Ausfällungen häufiger vorkommen, und die deshalb darauf eingerichtet sind. Der Verfasser beschreibt ausführlich eine Methode, welche unter

Vermeidung des kaum durchführbaren Auswaschens grosser Mengen von Schwefelkupfer und ohne Anwendung der Elektrolyse denselben Zweck erreichen lässt. Will.

Volumetrische Bestimmung von Kupfer und Blei von P. Casamajor (*Chem. News* **45**, 167). Die Metalle werden als weinsaure Salze mit Ueberschuss von Alkali in Lösung gebracht; in einer Porcellanschale nahe zum Sieden erhitzt und mit einer Lösung von Schwefelnatrium titrirt. Durch starkes Rühren mit dem Glasstabe scheiden sich die Sulfide flockig ab und die Trübung, welche durch den einfallenden Tropfen am Rande der Flüssigkeit auftritt, zeigt an, ob noch weiterer Zusatz nöthig ist. 1 g Theil Kupfer in 30000 ccm Lösung giebt bei Zusatz eines Tropfens Schwefelnatrium noch deutliche braune Färbung. Von anderen Metallen wird das Blei als Sulphat, das Kupfer als Rhodanür getrennt und der Niederschlag wie beschrieben in Lösung gebracht und titrirt. Schertel.

Verfahren zur Abscheidung kleiner Mengen von Nickel bei Anwesenheit von Kobalt von A. Jorissen (*Zeitschr. anal. Chem.* **21**, 208). Das Verfahren gründet sich auf die Thatsache, dass Nickeloxydhydrat sehr leicht, Kobaltoxydhydrat nur sehr schwer durch Cyankaliumlösung reducirt und gelöst wird. — Man fällt die Oxydhydrate mit Kalk und einer genügenden Menge Brom, setzt 1 — 2 ccm Cyankaliumlösung zu, schüttelt, filtrirt und verdampft das Filtrat nach Zusatz von Königswasser zur Trockne. Der Rückstand giebt die bekannten Nickelreaktionen. Bei Gegenwart von sehr viel Nickel und wenig Kobalt geht auch etwas von letzterem in die Cyankaliumlösung (s. a. *diese Berichte* XV, 259). Will.

Zwei neue Methoden zur Entdeckung des Cadmiums in Gegenwart von Kupfer beim systematischen Gange der qualitativen Analyse von A. Orlowski (*Zeitschr. anal. Chem.* **21**, 214). 1) Die vom Wismuthoxydhydrat abfiltrirte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, mit Zinnchlorür bis zur Entfärbung versetzt und mit Schwefelmilch zum Kochen erhitzt. Alles Kupfer wird als Kupfersulfür niedergeschlagen. Man filtrirt, fällt das Zinn mit überschüssigem Ammoniak und prüft das Filtrat mit Schwefelammonium auf Cadmium. — Die zweite Methode beruht auf dem schon früher von Vortmann (*diese Berichte* XIV, 546) zur Trennung von Kupfer und Cadmium empfohlenen Verhalten der Kupferlösungen gegen unterschwefligsaures Natron. Will.

Elektrolytische Bestimmung des Zinks in Mineralien von A. Millot (*Bull. soc. chim.* **37**, 339—341). 2.5 g des Minerals werden in 50 ccm Salzsäure gelöst, während des Siedens etwas Kaliumchlorat hinzugesetzt und etwa vorhandene Kieselsäure durch Eindampfen ab-

geschieden. Die Lösung wird alsdann verdünnt, mit 100 ccm Ammoniak und 5 ccm gesättigter Ammoniumcarbonatlösung zur Abscheidung des Bleis und Kalkes vermischt, auf ½ Liter gebracht und filtrirt. 100 ccm des Filtrates (= 0.5 g Substanz) erhalten einen Zusatz von 1 g Cyankalium (ein grösserer Zusatz verlangsamt die Abscheidung des Zinks, bei geringem Zusatz haftet der Niederschlag nicht) und werden dann elektrolysirt. Als positiven Pol benutzt man einen Platincylinder, der in einigen Millimetern Abstand den negativen Pol, einen Platinkegel umgiebt. Die Stromstärke soll gleich 2 Bunsen oder einer Clamond'schen Thermosäule von 150 Elementen sein. Bei einem Gehalt von 0.25 g Zink wird in der ersten Stunde 0.15, in der zweiten 0.075 g Metall ausgeschieden: vollständige Abscheidung ist nach 9 — 10 Stunden erreicht. Der Platinkegel wird mit dem (sehr fest haftenden) Niederschlag und alsdann nach Auflösung desselben in Salzsäure gewogen. — Etwa vorhandenes Kupfer findet sich im Zink: man muss die Elektrolyse in saurer Lösung (es fällt nur Kupfer) wiederholen. Cadmium findet sich ebenfalls im Zinkniederschlag: grössere Mengen muss man durch Schwefelwasserstoff entfernen. — Der Platinkegel überzieht sich in Folge der Elektrolyse des Chlorammoniums u. s. w. mit einer fest haftenden, schwarzen Schicht Platins, so dass er sein Gewicht ändert: dies wird durch Zusatz von 5 ccm gesättigter Natriumacetatlösung vermieden. Gabriel.

Zur Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid von R. Fresenius (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 234). Unter Berücksichtigung der über diesen Gegenstand von anderen mitgetheilten Erfahrungen, sowie gestützt auf eigens angestellte Analysen findet der Verfasser, dass bei Berechnung des Chlorkaliums aus dem bei 130° C. bis zu constantem Gewichte getrockneten Kaliumplatinchlorid das Verhältniss 100 : 30.56 zu Grunde zu legen ist und dass man bei Benutzung des Verhältnisses 100 : 30.685, welches sich aus den von Seubert ausgeführten Analysen des wasserfreien Kaliumplatinchlorids ergiebt, oder desjenigen von 100 : 30.697, wie es sich aus dem von Seubert ermittelten Atomgewicht des Platins berechnet, den Chlorkaliumgehalt zu hoch finden würde. Will.

Ueber die Alkalität des einfach chromsauren Kalis und den eigentlichen Farbstoff des Lakmus von M. Richter (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 204). Der Verfasser glaubt, dass das einfach chromsaure Kali, welches Curcuma bräunt und rothes Lakmuspapier bläut, dagegen Phenolphtaleïnlösung unverändert lässt, nicht ursprünglich alkalisch reagirt, sondern erst in Folge einer Oxydationswirkung, und dass hierbei entweder Alkali frei wird und auf die Reagenspapiere wirkt, oder dass der neue Farbstoff, z. B. der blaue Farbstoff des Lakmus ein Oxydationsprodukt des rothen ist. Will.

Neue titrimetrische Bestimmung des zweifach chromsauren Kalis und Verwendung desselben als Titersubstanz für Aetzalkalien von M. Richter (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 205). Die Chromsäure im zweifach chromsauren Kali lässt sich unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator mit gutem Resultat titriren Combinirt man diese Methode mit der Titrirung der einfach chromsauren Salze mittelst salpetersaurem Silber und Chlornatrium (*Chem. Zeitg.* 5, 851), so kann man zweifach und einfach chromsaures Kali neben einander bestimmen. Umgekehrt lässt sich auch das zweifach chromsaure Kali als Titersubstanz für Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak in Anwendung bringen. Die Resultate siehe im Original. Will.

Neues Reagens auf salpetrige Säure von A. Jorissen (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 210). Als Reagens dient eine Lösung von 0.1 g Fuchsin in 100 ccm Eisessig, welche mit salpetriger Säure versetzt violett, dann blau, grün und zuletzt gelb wird. Nitrate geben diese Reaktion nicht. Mineralsäuren erzeugen eine gelbe Färbung, welche auf Zusatz von Wasser wieder in die Fuchsinfarbe übergeht. Will.

Zur Glycerinbestimmung in Süssweinen von E. Borgmann (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 239). Für Glycerinbestimmung in zuckerhaltigen Weinen, bei welchen die Reichardt'sche, von Neubauer und dem Verfasser verbesserte Methode (*Zeitschr. anal. Chem.* 17, 442) im Stiche lässt, verfährt man am besten folgendermaassen: 100 ccm Wein werden mit etwas Quarzsand zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und zu den vereinigten Auszügen auf 1 Theil Alkohol 1½ Theile Aether zugesetzt. Der Zucker setzt sich am Boden ab, die abgegossene Lösung, welche das Glycerin enthält, wird destillirt und mit dem dabei bleibenden Rückstand wie mit einem eingedampften, nicht zuckerhaltigen Weine nach der früher beschriebenen Methode verfahren. Will.

Ueber die Sicherheit der Berthelot-Fleurieu'schen Methode zur Bestimmung des Weinsteins und der Weinsäure von C. Amthor (*Zeitschr. anal. Chem.* 15, 195). Nach dieser Methode (*Compt. rend.* 57, 394) wurde der Weinstein bestimmt, indem 10 ccm des Weines mit 50 ccm Aetheralkohol gefällt wurden, der gefällte Weinstein in heissem Wasser gelöst und mit Barytwasser titrirt wurde; die Weinsäure, indem 50 ccm Wein abgemessen und 10 ccm davon mit Kalihydrat gesättigt wurden. Von den wieder vereinigten Flüssigkeiten wurden dann 10 ccm abgemessen und nach dem Versetzen mit Aetheralkohol wie oben verfahren. In einer Tabelle beigefügte Analysen von Rothweinen zeigen, dass die Menge des Gesammtweinsteins hiernach immer geringer gefunden wurde, als die des ursprünglichen Weinsteins. Nach dem Verfasser erklärt sich dieses aus der Gegenwart von saurem schwefelsauren Kali. Will.

Beiträge zur Weinanalyse von J. Nessler und M. Barth (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 198). In einer Anzahl Tabellen ist eine Zusammenstellung der von den Verfassern im Laufe der 2 letzten Jahre in Bezug auf Extrakt- und Säuregehalt untersuchten Weine als Belege für die in der früheren Arbeit (*diese Berichte* XV, 959) mitgetheilten Ansichten über die Zusammensetzung reiner Naturweine gegeben. WH.

Ueber einige Weine des Jahrgangs 1879. Ein Beitrag zur Weinanalyse von F. Musculus und C. Amthor. In einer Tabelle sind Analysen einer Reihe aus nicht ganz reifen Trauben bereiteter Weine zusammengestellt, woraus sich als Charakteristicum solcher Weine ungewöhnlich hoher Extraktsäureasche- und Phosphorsäuregehalt ergiebt. Während Dietzsch und andere den Normalphosphorsäuregehalt der Weissweine zu 0.1500—0.1800 g im Liter angeben, zeigen die Analysen der Verfasser, dass auch ein bedeutend höherer Gehalt (0.72) noch nicht auf künstlichen Zusatz phosphorsaurer Salze schliessen lässt. WH.

Ueber die hygienische Bedeutung des Trinkwassers und rationelle Principien für dessen Untersuchung und Beurtheilung von M. Barth (*Separatabdr. aus Schrift. d. naturforsch. Ges. Danzig* V, 19 Seiten). Der Verfasser beklagt die Unsicherheit, welche bei der Beurtheilung von analysirten Wässern aus der Benutzung der sogenannten Grenzwerthe entspringt, weist auf die Nothwendigkeit der Combination von mikroskopischer und chemischer Untersuchung hin und stellt schliesslich 8 Thesen auf, deren Inhalt ungefähr folgender ist: Das Trinkwasser kann unter geeigneten localen Verhältnissen zum Transportmittel von Krankheitskeimen werden, indem es aus verjauchtem Boden stickstoffhaltige (organische) Bestandtheile aufnimmt, welche es in Verbindung mit den vorhandenen Salzen zur Nährlösung für Mikroorganismen machen. Ebenso wie stickstoffhaltige organische Substanz wirkt stickstofffreie bei Gegenwart anorganischer Stickstoffverbindungen. Man kann daher Wässer, welche reich an Nitraten, aber arm an organischer Substanz, sowie solche, welche stickstoffhaltige Substanzen bei merkbarer Oxydirbarkeit nicht enthalten, nur bedingungsweise zum Gebrauch zulassen. Sie bedürfen vielmehr fortgesetzter Controle. Jedenfalls darf ein solches nicht unbedingt zu verwerfendes Wasser nach achttägigem Stehen keine Fäulnissorganismen enthalten. — Ein einigermassen erschöpfendes Referat lässt die Abhandlung nicht wohl zu.

Mylius.

Der Nachweis des Zuckers im Harne mittelst Kupferoxyd und alkalischer Seignettesalzlösung von Worm Müller (*Pflüger's Arch.* 27, 107—126). Als empfindlichste und sicherste Zuckerprobe empfiehlt Verfasser folgende Modifikation der Fehling'schen: 5 ccm Harn werden im Reagensglas aufgekocht, gleichzeitig geschieht dasselbe

mit einer Mischung von 1 bis 3 bis höchstens 4.5 ccm (je nach dem Kupferlösungsvermögen des Harns) Kupfersulfatlösung (2.5 pCt.) und 2.5 ccm alkalischer Seignettesalzlösung (100 g in 1000 ccm Normalkali- oder Natronlauge); nach 20—25 Sekunden werden beide Flüssigkeiten zusammengegossen. Die eintretende Ausscheidung des Kupferoxyduls weist bis 0.025 pCt. Traubenzucker im Harn nach (in reinen Zuckerlösungen bis 0.0075—0.005 pCt.); bei Milchzucker (0.05—0.075 pCt.) ist die Ausscheidung erst nach 10—15 Minuten deutlich. Normale Harne zeigen nicht selten 0.025 bis 0.05 pCt. Traubenzucker (das heisst gährungsfähige reducirende Substanz; allerdings fand H. J. Vetlesen nach Einnahme von Terpentin eine gährungsfähige reducirende Substanz im Harn, welche nach Verfasser nicht als Traubenzucker zu betrachten ist). Sehr selten zeigt obige Probe eine reducirende Substanz an, welche nicht vergährt, was bei der Trommer'schen und der Bismuthprobe häufig der Fall ist. Herter.

Ueber das Verhalten des entfärbten Harns zu Kupferoxyd und Alkali und den Nachweis von Zucker in demselben von Worm Müller (*Pflüger's Arch.* 27, 127—139). Bei der Entfärbung des Harns mittelst Thierkohle (ohne Erwärmung) wird fast die ganze Harnsäure von der Kohle zurückgehalten, neben geringen Mengen von Zucker (Seegen, l. c. 5, 375; 1872). Der entfärbte zuckerfreie Harn besitzt noch den grössten Theil seines Reduktionsvermögens, von welchem nach Vetleben's Bestimmungen (vermittelst Knapp'scher Flüssigkeit) kaum mehr als ein Viertel der Harnsäure, ein geringer Theil dem Kreatinin, der grösste Theil unbekannten Stoffen zugeschrieben werden muss. Die Zuckerprobe ist im entfärbten Harn allerdings deutlicher aber nicht empfindlicher (gegen Maly, *Sitzb. Akad. Wien, math. naturw. Classe* 63, 484; 1871 und Seegen, l. c.). Zu den Stoffen, welche die Ausscheidung des Kupferoxyduls verhindern, gehört der Harnstoff nicht. Seegen's Vorschlag, die abfiltrirte Kohle mit Wasser auszuwaschen und das Waschwasser zur Prüfung auf Zucker zu verwenden, ist nach Verfasser nicht rathsam. Herter.

Aloereaktionen von W. Lenz (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 220—228). Das Aloëtin, auf dessen verschiedenen Reaktionen von Dragendorff (Ermittelung der Gifte 2. Auflage 144, s. a. *diese Berichte* XIV, 690) und später in etwas modificirter Weise vonBornträger (*diese Berichte* XIII. 1040) der Nachweis von Aloë gestützt wurde, ist wie es scheint identisch mit Chrysophansäure. Es ist klar, dass eine im Pflanzenreich so verbreitete Substanz nicht charakteristisch für Aloë sein kann, zumal nicht jede Aloësorte dieselbe enthält. Es bleibt hiernach für den Nachweis dieser Substanz nur noch das neuere Dragendorff'sche Verfahren (*Zeitschr. anal. Chem.* 21, 137), wonach die frühere Methode in der Art modificirt wird, dass man bei der Vorbereitung des Bieres

nur mit neutralem Bleiacetat behandelt und später mit Amylalkohol ausschüttelt. Nach Verdunstung der Amylalkoholausschüttelung muss ein Rückstand bleiben, welcher den charakteristischen Aloëgeschmack zeigt, mit Brombromkalium, basischem Bleiacetat und salpetersaurem Quecksilberoxydul Niederschläge liefert, alkalische Kupferlösung oder Goldlösung beim Erwärmen reducirt. Gerbsäure muss ihn gleichfalls fällen und im Ueberschuss zugesetzt den Niederschlag theilweise lösen. Kocht man einen Theil des Rückstandes mit concentrirter Salpetersäure, welche im Dampfbad später wieder verjagt wird, so bleibt eine Masse, welche mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt blutrothe Farbe annimmt. — Nach diesem Verfahren wird Aloë sicher in geringen Mengen (noch unter 0.5 g) nachgewiesen. Tinkturen von *Cortex frangulae*, *Folia Sennae*, *Radix Rhei*, *Baccae Spinae cervinae* zeigen die angeführten Reaktionen nicht. Die Unterschiede, welche Wiesner (Rohstoffe des Pflanzenreichs, Leipzig 1873) und Klunge (*Schweizer Wochenschrift für Pharm.* 18, 170) zwischen *Aloë lucida* und *Aloë hepatica* machen und die Angaben des letzteren über die Verschiedenheit des Verhaltens der wässrigen Lösungen beider Aloëformen beim Ausschütteln mit Benzol scheinen keine allgemeine Giltigkeit zu haben.

Will.

Ueber eine zur Unterscheidung von Baumwollöl und Olivenöl geeignete Reaktion von M. Zecchini (*Gazz. chim.* 1882, 61—62). Statt der rauchenden rothen Salpetersäure von 1.45 spec. Gew. empfiehlt der Verfasser zur Unterscheidung von Baumwollöl und Olivenöl farblose Salpetersäure von 1.4 Volumengewicht. 10 ccm derselben sind mit 4 ccm Oel durchzuschütteln und der Ruhe überlassen. Das Oel erscheint dann braun gefärbt, wenn es Baumwollöl enthält, während Olivenöl sich nicht dunkler färbt.

Mylius.

Ueber die chemische Zusammensetzung einiger russischer Käse von A. Kalantarow (*J. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1882 [1], 155). Die Analysen der nach der schweizerischen Methode bereiteten Käse sind nach der Methode von Al. Müller (*Zeitschrift für anal. Chem.* XII) ausgeführt worden.

No. der Käse:		I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser		29.8	32.51	35.44	34.68	31.26
Fett		37.2	29.68	28.97	32.53	32.94
Eiweissstoffe		20.57	26.16	28.81	24.15	24.54
Asche		5.96	7.44	6.21	4.92	4.36
Stickstofffreie Stoffe und Verlust		6.74	4.21	0.57	3.72	6.90
Procentmenge des NaCl	im Käse	2.41	4.78	3.09	1.63	1.45
	in der Asche	42.35	64.25	49.76	33.13	33.26

Jawein.

241. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Narcisse Alfred Hélouis in Paris. Verfahren zur Bereitung von Sauerstoff und Wasserstoff. (Engl. P. 2080 vom 12. Mai 1881.) Der Wasserstoff wird durch Zersetzung von Dampf mittelst Holzkohle in Retorten erzeugt. Das Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure wird durch einen Cylinder geleitet, in welchem sich Gips in dunkler Rothgluth befindet. Das Kohlenoxyd reducirt das Calciumsulfat zu Sulfid. Das nun vorhandene Gemisch von Wasserstoff und Kohlensäure wird durch Sodalösung geleitet, wo sich Natriumbicarbonat bildet und von wo reiner Wasserstoff entweicht.

Die Holzkohle wird durch Destillation von Holz in Retorten erhalten. Das dabei sich bildende Gas wird zur Heizung der Wasserstoff- und Sauerstoffretorten benutzt. Der Theer dient zum Carburiren des Wasserstoffs. Der Holzessig wird zur Darstellung von schwefliger Säure und Natriumacetat (und weiter reiner Essigsäure) aus Natriumsulfit benutzt. Dieses wird durch Einwirkung eines Theils Bicarbonat auf Calciumsulfit erhalten.

Der Sauersteff wird durch Zersetzung von Gips mittelst Kieselsäure (600 Theile Gips und 340 Theile Flusssand) erhalten. Die Retorten befinden sich in demselben Ofen, wo auch die Wasserstoffretorten sind, und überhitzter Dampf wird aus derselben Rohrleitung eingeleitet. Das entweichende Gemisch von Sauerstoff und schwefliger Säure wird durch Natronlauge geleitet, wo sich Natriumsulfit bildet. Der Sauerstoff wird noch weiter durch Kalkmilch gewaschen, und gelangt dann in den Gasbehälter.

Ein Theil des Alkalisulfits wird verkauft, ein anderer mit Holzessig behandelt. Kalksulfit von der letzten Waschung des Sauerstoffs wird mit Natriumbicarbonat zersetzt. Die schweflige Säure wird mit Sauerstoff oder mit Luft von 75 pCt. Sauerstoff in einem mit Bimsstein gefüllten erhitzten Platincylinder in Schwefelsäure umgewandelt.

Die sauerstoffreiche Luft wird folgendermaassen erhalten. Mittelst dreier Pumpen wird atmosphärische Luft zunächst in einen Behälter gedrückt, der ein Gemisch von Wasser und 20 pCt. Glycerin enthält. Zugleich wird ein darunter stehender Cylinder luftleer gesaugt. Wenn in dem oberen der Druck von 10 Atmosphären erreicht ist, so wird Verbindung zwischen beiden Cylindern hergestellt; die im oberen Cylinder bleibende stickstoffreiche Luft lässt man entweichen. Die gelöste sauerstoffreiche Luft wird durch die zweite Pumpe in das zweite Cylinderpaar geschafft, und die ganze Operation wird hier und dann noch einmal wiederholt. Aus dem dritten Cylinderpaar erhält man ein Gemisch von 75 g Sauerstoff und 25 g Stickstoff. An Stelle des

die Löslichkeit der Luft vermehrenden Glycerins sollen auch Terpentin, Natriumphosphat- oder Carbonatlösung oder Alkohol oder Kohle verwendet werden. 100 L Holzkohle sollen bei 10 Atmosphären 900 L Sauerstoff und 600 L Stickstoff absorbiren.

Ferner sind Vorrichtungen beschrieben, in welchen die Luft mittelst der Dialyse durch mit Kautschuk überzogene Seide an Sauerstoff angereichert wird. Die Luft tritt in einen eisernen Cylinder, in welchem sich ein versteifter Sack aus Seide befindet. Dieser steht mit dem Rohr eines Dampfgebläses in Verbindung, welches die dialysirte Luft zunächst in einen Kühler leitet, wo der Dampf sich condensirt. Die Luft tritt von hier in einen zweiten Cylinder, dessen Seidensack ebenfalls mit einem Dampfgebläse verbunden ist. Von dem Cylinder zweigt ein Rohr ab, welches, in Wasser tauchend, den Druck herstellt und durch welches nicht dialysirter Stickstoff entweichen kann. Nach viermaliger Dialyse erhält man eine Luft mit 98 pCt. Sauerstoff; nach zweimaliger eine solche mit 60 pCt., die für metallurgische und Beleuchtungszwecke sehr geeignet ist.

Der natürliche unverarbeitete Kautschuk, mit welchem die Seide oder ein anderer Webstoff — auch Coksplatten eignen sich vorzüglich — überzogen wird, wird erst mit einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Alkohol behandelt, wodurch weiche Stoffe, welche die Poren leicht verstopfen, entfernt werden. Dann wird durch Kneten mit Benzin eine Paste hergestellt, die zwischen zwei Seidenstücke gelegt wird.

Das Schwefelcalcium kommt in einen eisernen Cylinder, in welchen mittelst Dampf Kohlensäuregas injicirt wird. Diese wird zum Theil beim reducirenden Glühen von Gips mit Coks erhalten. Der im Cylinder bei der Bildung von kohlensaurem Kalk entwickelte Schwefelwasserstoff wird durch Dampfgebläse nach Passiren eines Condensators, wo sich Dampf verdichtet, in einen Behälter geschafft, wo er mit dialysirter Luft verbrennt. Die schweflige Säure kommt mit einem Ueberschuss an dialysirter Luft in Bleikammern.

Der Theil des Verfahrens mit dazu gehörigem Apparat, welcher auf die Erzeugung des Sauerstoffes durch Dialyse der atmosphärischen Luft Bezug hat, ist auf den Namen Paul Margis in Paris auch in Deutschland patentirt worden. (D. P. 17981 vom 7. August 1881.)

Eduard Simpson Samuell in Liverpool. Bereitung von Wasserstoff und Ammoniak. (Engl. P. 2213 vom 20. Mai 1881.) Es wird die wohlbekannte Zersetzung von Dampf durch glühende Kohle beschrieben. In den oberen Theil des Cupolofens, in welchem die Operation ausgeführt wird, mündet ein Dampfrohr. Der hindurchgeblasene Dampf reisst unten so viel Luft in den Ofen, dass die Kohle rasch weissglühend wird. Dann wird der betreffende Dampfrohrhahn zugedreht und Dampf wird unten in den Ofen eingelassen.

G. Borsche und J. Brünjes in Leopoldshall bei Stassfurt. Verfahren zur Trennung des Natriumchlorids von Kaliummagnesiumsulfat (Schönit). (D. P. 17795 vom 17. Juni 1881. II. Zusatz-Patent zu No. 10701 vom 20. December 1880.) Bei der Verarbeitung des Kainits nach der im Pat. 10701 (vgl. diese Berichte XIV, 551) angegebenen Methode erhält man als erste Krystallisation Salze, die aus 20—30 pCt. Chlornatrium und 80—70 pCt. Kaliummagnesiumsulfat (Schönit) bestehen. Durch Umkrystallisiren lassen sich diese Salze nicht von einander trennen. Es wird daher das Salzgemenge mit einer zur Lösung ungenügenden Wassermenge bei einer Temperatur von 30 — 50° C. behandelt, wobei alles Natriumchlorid sich mit der äquivalenten Menge der an Magnesium, im Schönit, gebundenen Schwefelsäure zu Natriumsulfat und Magnesiumchlorid umsetzt, welche Salze bei 30—50° C. in Lösung gehen, während das Doppelsalz von Kaliummagnesiumsulfat, durch die theilweise Spaltung desselben an Kaliumsulfat reicher, zurückbleibt.

F. J. Motte in Dampremy bei Charleroi. Verfahren zur Nutzbarmachung des in der Spiegelfabrikation gebrauchten Sandes für Zwecke der Keramek. (D. P. 17787 vom 26. Juni 1881.) Der mit Glastheilchen untermischte Sand wird durch Anfeuchten genügend plastisch, um durch Pressen geformt werden zu können. Die geformten Gegenstände werden getrocknet und gebrannt, wobei die Glastheilchen die Sandkörner zu einer festen Steinmasse zusammenkitten.

Aube's Steel- and Gas-Company in Paris. Neuerungen in der Cementstahl-Fabrikation. (Engl. P. 17658 vom 20. August 1881.) Cementstahl von sehr gleichmässigem Kohlenstoffgehalt wird dadurch erzeugt, dass der rohe Cementstahl unter Zutritt eines Stromes von trockenem Wasserstoffgas einer Temperatur von 600—700° in einer glasirten Retorte ausgesetzt wird.

Jules Garnier in Paris. Schmelzofen für Kupfer. (Engl. P. 2334 vom 27. Mai 1881.) Beim Raffiniren des Schwarzkupfers hat der Herd nicht wie bisher ein kieselsaures, sondern ein basisches Futter. Vor jeder Operation wird darauf eine Schicht von Flussmitteln, Oxydationsmitteln und Carbonaten gebracht, Kalkstein, Dolomit, Braunstein, Flussspath u. s. w. Durch die basischen Stoffe soll Arsen, Antimon und Phosphor entfernt werden, während die entwickelte Kohlensäure das geschmolzene Metall aufrührt und theilweise auf die Verunreinigungen oxydirend wirkt. Das Kupfer wird im oxydirenden Gebläse geschmolzen. Das Eisen geht zum Theil in die Schlacke über, kann aber vollständig nur durch Schmelzen des raffinirten Kupfers auf einem Herd mit kieselsaurem Futter entfernt werden. Die Raffination wird durch Anwendung revolvirender Oefen beschleunigt.

Thomas Parisis in Carolinenthal bei Prag. Apparat und Verfahren zur Herstellung von Phosphorlegirungen. (D. P. 18124 vom 1. Septemper 1881.) Der Apparat besteht aus einer Eisenstange, an deren unterem Ende eine mit durchlöcherten Wandungen versehene Kapsel befestigt ist. In letzterer werden die Phosphorstücke in Kalk, Gyps, Graphit oder Kupfersulfat eingebettet. Dann wird der Apparat, nachdem er mit feuerfestem Material umkleidet worden ist, durch die Esse des Schmelzofens in den Schmelztiegel eingelassen.

Will. Thom. Jebb in Buffalo. Verfahren und Apparat zur Fabrikation von Stärke, Glucose und hartem Traubenzucker. (D. P. 17815 vom 24. März 1881.) Es ist eine vollständige Stärkefabrik beschrieben und abgebildet.

Abel Brear in Saugatuck, Connecticut. Fabrikation von Zucker. (Engl. P. 2019 vom 9. Mai 1881.) Dem Saft des Zuckerrohrs wird nach der Defäcation Natriumbicarbonat und Borax zugesetzt, um Gährung und Säuerung zu verhüten.

Paul Degener in Berlin. Benutzung von Resorptionsmitteln für Wasserdämpfe beim Verkochen der Zuckersäfte. (D. P. 17846 vom 13. August 1881.) Um das Kochen im Vacuum zu beschleunigen, also die Zeit der schädlichen Berührung zwischen Füllmasse und Heizfläche zu vermindern, werden zwischen dem Vacuumapparat und der Luftpumpe Gefässe eingeschaltet, welche Mittel zur Absorption der Wasserdämpfe, Schwefelsäure, Chlorcalcium und dergl. enthalten.

Rich. Lederer in Jungbunzlau und Wilh. Gintl in Prag. Apparat zur continuirlichen Verkohlung und Destillation von Melasseschlempe. (D. P. 17874 vom 28. Mai 1881.) Die Schlempe fliesst durch ein auf der unteren Seite durchlöchertes Rohr in eine Trommel, welche, in einem Ofen befindlich, in Rotation versetzt wird. In der Achsenrichtung befindet sich noch ein weiteres feststehendes Rohr, welches innerhalb der Trommel an der oberen Seite offen ist. Die an der Trommelwand sich absetzende Schlempe wird abdestillirt. Die Ammoniak- und Methylverbindungen werden durch ein besonderes Rohr, welches sich aussen von dem eben erwähnten abzweigt, zur Condensation abgeführt. Die an der Trommelwand angesetzten Kohlekrusten werden durch einen Schaber abgelöst und fallen in das oben offene Rohr. In diesem dreht sich eine Schnecke, welche die Kohle continuirlich nach aussen befördert.

Henri Collet in Paris. Gewinnung fester Stoffe aus Sewage. (Engl. P. 2004 vom 9. Mai 1881.) Die Massen werden mit oxydirtem Pyrit mit oder ohne Zusatz von Zinksulfat versetzt.

Oder man setzt Thon, Schwefelsäure und Eisenoxydsulfat und eventuell Braunstein zu. Dies Gemisch wird vorher getrocknet, zerkleinert und mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt. Den Abfallstoffen werden 5 pCt. davor zugesetzt. Die gelatinösen und eiweissartigen Stoffe coaguliren und steigen mit den suspendirten festen Stoffen als Schaum an die Oberfläche. Auch durch Wasserglas mit Zink- oder Eisensulfat und Schwefelsäure soll der Schaum hervorgebracht werden. Die davon getrennte saure Flüssigkeit enthält Stickstoff in Form von Ammoniaksalzen. Dieselbe wird durch Kalk neutralisirt. Durch Zusatz von Dolomit oder Kieserit wird dann Ammoniummagnesiumphosphat gefällt.

Wilhelm Kubel in Holzminden. Magnesiapräparat zur Beseitigung übler Gerüche, sowie zur Desinfection und Conservirung organischer Substanzen, vom Erfinder genannt »Sinodor«. (D. P. 18090 vom 13. November 1881.) Das Präparat wird durch Erhitzen von neutraler essigsaurer Magnesia mit Magnesiumoxyd bis zur vollständigen Hydratbildung und bis dasselbe in eine schleimartige Masse umgewandelt ist, dargestellt. Es besteht aus basisch essigsaurer Magnesia mit überschüssigem Magnesiahydrat.

Thom. Fr. Scott in London. Desinfectionsmittel und Antisepticum. (Engl. P. 2361 vom 30. Mai 1881.) Das Mittel wird durch Schmelzen von Braunstein mit Kali- oder Natronalaun erhalten.

Ferdinand Schuster in Prieborn. Verfahren, Presshefe aus Kartoffeln herzustellen. (D. P. 17621 vom 19. August 1881.) Die Kartoffeln werden mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei einem Druck von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Atmosphären gekocht. Der Brei wird mit Malz und Roggen vermischt. Durch sehr rasches Schlämmen der Hefe, in möglichst kurzer Zeit, 30 bis 40 Minuten, sollen leichtere Hefezellen und fremde leichte Fermente abgeschieden werden.

R. Eisenmann in Berlin. Neuerungen im Spiritus-Reinigungsverfahren. (D. P. 17924 vom 18. Juni 1881.) Zur Filtration des Rohspiritus werden die Filter mit porösem Eisen oder anderen porösen Metallen beschickt. Das Eisen wirkt als elektropositives Metall kräftig reducirend auf die Verunreinigungen des Rohspiritus, bindet aber auch dieselben vermöge seiner Porosität durch Absorption. Diese reinigende Kraft des Eisens wird vermehrt durch Verstärkung seiner elektropositiven Natur, indem dasselbe mit dem negativen Pol einer galvanischen Batterie oder einer anderen Elektricitätsquelle in Verbindung gebracht wird.

Nach Erschöpfung des Filtermaterials wird das verkupferte oder nicht verkupferte poröse Eisen nach vorhergegangener Waschung in einem kräftigen Dampfstrom von neuem in eine Kupfervitriollösung getaucht, welche unter Vermehrung des Kupferniederschlags die ver-

brauchte Oberfläche des Eisens auflöst und dadurch die Regeneration bewirkt.

Gebr. Buck in Lübeck. Verfahren, Essig durch Verdunstung mittelst Chlorcalcium zu concentriren. (D.P.17946 vom 26. October 1881.) Die Erfinder meinen ihren Zweck dadurch erreichen zu können, dass sie zwei Gefässe, eines mit Essig, das andere mit Chlorcalcium gefüllt, unter eine Glasglocke bringen.

E. von Portheim in Smichow bei Prag. Verfahren, um bei Gegenwart von alkalischen Erd- oder Metallsalzen in Protëinstofflösungen, die mit Aetzalkalien hergestellt wurden, die Coagulation des Eiweiss zu verhindern. (D. P. 18068 vom 20. April 1881.) Das Gerinnen der alkalischen Lösungen von thierischen und pflanzlichen Eiweissstoffen, wenn sie mit Kalk-, Thonerde-, Zink- etc. Salzen zusammenkommen, wird durch einen Zusatz von oxalsaurem Alkali oder salpetersaurem Ammoniak verhindert.

Adolf Bechem in Hagen. Selbstthätiger Temperatur-Regulator. (D. P. 18077 vom 12. August 1881.) Ein geschlossenes Gefäss ist durch eine Einschnürung in einen oberen Luftraum und einen unteren mit Wasser gefüllten Raum getheilt. Ein Heberrohr geht durch den oberen Boden des Gefässes. Wenn durch Erhöhung der Temperatur die Luft in dem Gefäss sich ausdehnt, so wird Wasser durch das Heberrohr gedrückt und durch dasselbe in ein zweites Gefäss geleitet, welches an dem einen Arm eines Hebels hängt. Infolge des Eintritts des Wassers sinkt dieses Gefäss und der andere Hebelarm bewirkt dann den mehr oder weniger vollständigen Schluss einer Drosselklappe in dem Rohr, welches die Wärme zuführt. Bei Abkühlung steigt das Wasser aus dem zweiten in das erste Gefäss wieder zurück, und die Drosselklappe wird infolge dessen wieder geöffnet.

Paul Sammler in Lieberose. Apparat zur Untersuchung des Petroleums. (D. P. 18065 vom 22. Januar 1881.) Um bei Entzündungsversuchen die Menge des Petroleumdampfes möglichst zu beschränken, ist in den Petroleumbehälter eine offene Röhre geführt, über welche bei dem Versuch das brennende Zündholz gehalten wird.

O. Braun in Berlin. Apparat zur Untersuchung des Petroleums auf seine Entzündlichkeit, genannt »verbesserter Taucher«. (D. P. 18076 vom 11. August 1881.) Der Apparat wird mittelst einer kleinen Flamme auf die Versuchstemperatur gebracht, dann bis zu einer Marke mit Petroleum gefüllt. Darüber kommt ein mit Wasser gefülltes Gefäss, in welchem sich ein Schwimmer befindet. Dieser trägt eine Glocke, die sich in das Petroleumgefäss senkt. Durch letzteres geht bis über das Niveau des Petroleums eine Röhre,

die unten mit einem Ventil geschlossen ist und unter welcher sich die kleine Flamme befindet. Man schiebt nun das Ventil zur Seite und lässt aus dem oberen Gefäss durch Oeffnen eines Hahnes Wasser ausfliessen. Der Schwimmer senkt sich, dadurch auch die Glocke, und diese drückt das im unteren Behälter befindliche Gemisch von Petroleumdampf und Luft durch die Röhre auf die kleine Flamme. Ist das Gemisch von explosiver Beschaffenheit, so erlischt die letztere.

Nächste Sitzung: Montag, 22. Mai 1882 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 22. Mai 1882.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende Ehrenmitglied der Gesellschaft, Hrn. Prof. Dr. H. E. Roscoe, aus Manchester.

Hierauf bringt der Vorsitzende den folgenden dem Vorstand übersandten Aufruf zur Kenntniss der Gesellschaft:

Andreas Sigismund Marggraf.

Am 7. August d. J. ist ein Jahrhundert verflossen seit dem Tage, an welchem Marggraf, der Entdecker des Zuckers in den Runkelrüben und dadurch der Begründer einer der grossartigsten Industrieen der Culturwelt, in Berlin die Augen geschlossen, — in derselben Stadt, in der er das Licht der Welt erblickt, gelebt und gewirkt hat.

In den Kreisen der Industriellen und Wissenschafter, welche zunächst davon berührt werden, und die auch die weiteren Kreise der Gebildeten für ihren Gedanken gewonnen haben, hat sich vielseitig der Wunsch geregt, bei diesem Anlasse das segensreiche Wirken des verdienstvollen Mannes durch ein dauerndes Zeichen der Erinnerung zu ehren. Welche Gestalt dasselbe anzunehmen hat, wird sich erst nach dem Maasse der Betheiligung bestimmen lassen.

Wir fordern demnach Alle, die auf unsere Anregung gesonnen sind, sich an diesem Werke zu betheiligen, auf, Beiträge an uns ge-

langen zu lassen, über welche öffentlich quittirt und über deren Verwendung in der »*Neuen Zeitschr. f. Rüb.-Zuck.-Ind.*« und ähnlichen Fachorganen Rechenschaft gegeben wird.

Berlin, den 7. Mai 1882.

Gerson v. Bleichröder,
Geh. Commerzienrath, Grossbritannischer General-Consul.

F. Budczies,
Schulvorsteher a. D., dritter Vorsitzender d. Vereins f. d. Geschichte Berlins.

Dr. R. Delbrück,
Staatsminister, Vorsitzender des Vereins zur Beförder. d. Gewerbefleisses

E. Friedel,
Stadtrath, Director des Märk. Prov.-Museums und zweiter Vorsitzender d. Vereins für die Geschichte Berlins.

A. W. Hofmann,
Geh. Reg.-Rath, Prof. der Chemie an der Universität.

Dr. Hans Hopfen,
Schriftsteller.

Dr. Paul Lindau,
Schriftsteller.

F. Sachsse,
Ober-Postdirector u. Geh. Postrath, erster Vorsitzender des Vereins für die Geschichte Berlins.

Dr. C. Scheibler,
Professor der Chemie.

A. L. Sombart,
Rittergutsbesitzer, Mitglied des Abgeordnetenhauses, Ehrenmitglied d. Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches.

J. Trojan,
Schriftsteller.

Beiträge für den obengenannten Zweck nehmen S. Bleichröder, Behrenstrasse 63 und der mitunterzeichnete C. Scheibler, Berlin SW., Alexandrinenstrasse 24, entgegen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:
Ed. Tust, Elberfeld;
U. K. Dutt, London;
Charles E. Kidd, Lime Hey, Farnworth, Widnes, Lancashire;
Dr. H. Werner, Kastrup bei Kopenhagen;
Prof. Dr. Fred. B. Power, Philadelphia;
Prof. Dr. Faustino Lugli, Urbino.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:
Prof. Dr. Max v. Pettenkofer, München (durch A. W. Hofmann und Ferd. Tiemann);
Dr. Pauli, Höchst a./M. (durch R. Schultz und O. Gürke);
Paul Ehestädt, Berlin (durch Ferd. Tiemann und E. Baumann);
Dr. Jul. Domać, Docent, Wien (durch E. v. Sommaruga und H. Wichelhaus).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, 1882. No. 5. (Vom Herausgeber.)
393. Salkowsky, E. und Wilh. Leube. Die Lehre vom Harn. Berlin 1882. (Von Hrn. Salkowski.)
394. Jahn, Hans. Die Grundsätze der Thermochemie und ihre Bedeutung für die theoretische Chemie. Wien 1882. (Verf.)
1310. Merkin, M. Ueber Nitroderivate des Orthokresol. Inaug.-Diss. Tübingen 1881. (Verf.)
1311. Pott, Robert und W. Preyer. Ueber den Gaswechsel und die chemischen Veränderungen des Hühnereies während der Bebrütung. Bonn 1882. Sep.-Abdr. (Verf.)
1312. Müller-Erzbach, W. Ueber die Bestimmung der chemischen Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff nach den Verbindungswärmen im Vergleich mit der Bestimmung nach den Volumenverhältnissen. Sep.-Abdr. (Verf.)
1313. Sprengel, H. Sprengel's Vacuum Pump (Commonly called »Bunsen's Pump«). London 1881. (Verf.)

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

Mittheilungen.

242. Herm. Leymann: Ueber einige Derivate des α-Dinitrochlorbenzols.

(Auszug aus der Dissertation vom 11. März 1881.)

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCLXXXVIII.]

Die durch Versuche von Clemm[1]) und Willgerodt[2]) bekannt gewordene grosse Beweglichkeit des Chloratoms im α-Dinitrochlorbenzol veranlasste mich, die Einwirkung dieses Körpers auf Diamine und tertiäre Amine zu untersuchen.

Trimethylamin und α-Dinitrochlorbenzol. Die erforderliche Base wurde in der Weise dargestellt, dass man kaustisches, käufliches Trimethylamin in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzte und die sich entwickelnden Dämpfe, nachdem sie eine gekühlte Vorlage passirt hatten, in Alkohol leitete, der etwa 10 pCt. seines Ge-

[1]) Jahresber. f. 1870, 521; diese Berichte III, 126.
[2]) Diese Berichte IX, 981 und 1717; X, 1689; XI, 601.

wichts von dem Gase absorbirte. Uebergiesst man α-Dinitrochlorbenzol mit dieser Lösung, so beginnt die Reaction unter freiwilliger Erwärmung; beim Erkalten scheiden sich dann grosse, gelbe Krystalle eines in Alkohol ziemlich schwer löslichen Körpers ab, welcher nach Umkrystallisiren aus Eisessig bei 78° schmilzt und durch die Analyse als Dinitrodimethylanilin erkannt wurde: $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	45.50	45.79	—	pCt.
H	4.27	4.85	—	»
N	19.91	—	20.49	»

Die Verbindung ist leicht in Chloroform, weniger in Aether, etwas besser in Schwefelkohlenstoff löslich und krystallisirt in grossen, gelben Prismen. Sie ist identisch mit dem von Mertens [1]) durch Nitriren von Dimethylanilin erhaltenen Dinitrodimethylanilin.

Die Umsetzung muss unter Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Trimethylamin vor sich gegangen sein:

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + N(CH_3)_3 = C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2 + CH_3Cl.$$

Das Chlormethyl vereinigt sich aber mit dem überschüssigen Trimethylamin, wenigstens ist das Auftreten der freien Verbindung nicht konstatirt worden.

Eine analoge Umsetzung tritt ein, wenn man Paranitrochlorbenzol mit alkoholischem Trimethylamin in Röhren eingeschlossen auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten findet man in den Röhren gelbe Krystalle, deren Schmelzpunkt (162°) und sonstiges Verhalten sie als Mononitrodimethylanilin kennzeichnen, wie es von Wurster [2]) aus Nitrosoparadimethylanilin erhalten wurde.

Digerirt man Dinitrodimethylanilin in Eisessig mit genau 2 Molekülen Brom bei 100°, so zeigen sich bei dem Erkalten gelbe Krystalle, die bei 178° schmelzen und durch die Analyse als Dinitromonomethylanilin erkannt wurden: $C_6H_3(NO_2)_2NH(CH_3)$.

	Berechnet	Gefunden	
C	42.64	42.25	pCt.
H	3.55	3.82	»

Die Umsetzung ist vielleicht entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2 + Br_2 = C_6H_3(NO_2)_2N\langle{}^{H}_{CH_3} + CH_2Br_2$$

vor sich gegangen, jedoch gelang es mir nicht, Methylenbromid nachzuweisen, vielmehr enthielten die Röhren bedeutende Mengen von Bromwasserstoff.

Bei weiterem Behandeln mit Brom tritt noch eine Methylgruppe aus und man erhält Dinitranilin, das durch überschüssiges Brom in

---

[1]) Diese Berichte X, 763 und 995.

[2]) Diese Berichte XII, 529.

Bromdinitranilin, Schmelzpunkt 153—154°, verwandelt wird. Letzteres entsteht schon beim Versetzen der Lösung des Dinitranilins in Eisessig mit Brom.

	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)Br$	Gefunden
Br	30.53	30.14 pCt.

Um jeden Zweifel zu heben, dass das Reactionsproduct von Brom auf Dinitrodimethylanilin Dinitromonomethylanilin sei, wurde α-Dinitrochlorbenzol mit 2 Molekülen alkoholischen Monomethylamins in Röhren auf 100° erhitzt und die Identität mit dem früher dargestellten des erhaltenen Productes an dem Schmelzpunkt 178° sowie durch die Analyse erkannt:

	Berechnet	Gefunden
C	42.64	42.78 pCt.
H	3.55	3.98 »

Dimethylanilin und α-Dinitrochlorbenzol, 2 Moleküle der Base wurden mit einem Moleküle α-Dinitrochlorbenzol unter Zusatz von Chlorzink in einer Retorte erhitzt, wobei zuweilen eine so heftige Reaction entstand, dass die ganze Masse unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe vollständig verkohlte. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, unter Zusatz von Salzsäure gekocht und zur Entfernung überschüssigen Chlordinitrobenzols mit Alkohol gewaschen, dann in Eisessig gelöst, mit Thierkohle behandelt, und das Filtrat mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Es scheiden sich beim Erkalten rothbraune Nadeln oder goldglänzende Schuppen ab. Häufig ist es jedoch äusserst schwierig, die Substanz zum Krystallisiren zu bringen. Der reine Körper schmilzt bei 167° (uncorr.). Die Analyse characterisirte ihn als Dinitromethyldiphenylamin $C_6H_3(NO_2)_2N{<}^{CH_3}_{C_6H_5}$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	57.14	56.64	—	pCt.
H	4.03	4.52	—	»
N	15.38	—	15.20	»

Es ist also auch bei der Einwirkung des Dimethylanilins auf α-Dinitrochlorbenzol eine Methylgruppe abgespalten worden entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_3(NO_2)_2N{<}^{CH_3}_{C_6H_5} + CH_3Cl.$$

Im Hinblick auf das sonstige Verhalten des Dimethylanilins bei den Versuchen von C. Michler[1]), O. Fischer[2]) und O. Doebner[3])

[1]) Diese Berichte IX, 400, 716, 1899.
[2]) Diese Berichte IX, 1753.
[3]) Diese Berichte XI, 1236.

war die Möglichkeit des Eintritts der Dinitrophenylgruppe in den Phenylkern des Dimethylanilins nicht ausgeschlossen. Da indess die Analyse allein keine genügende Aufklärung gewähren konnte, kochte man den Körper, um Zersetzungsprodukte zu gewinnen, mit alkoholischem Kali und trieb aus der alkoholischen Masse die entstandene Base mit Wasserdämpfen über; sie konnte nach Geruch und Flüchtigkeit als ein Methylanilin gelten:

$$C_6H_3(NO_2)_2N\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix} + KOH = C_6H_3(NO_2)_2OK + C_6H_5NH(CH_3).$$

Monomethylanilin und α-Dinitrochlorbenzol wirken unter Zusatz von Chlorzink und gelindem Erhitzen auf einander ein. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse wird mit Wasser und Salzsäure ausgelaugt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Durch Aussehen und Schmelzpunkt (167°) zeigte sich die Verbindung identisch mit der aus Dimethylanilin erhaltenen Substanz. Die Identität beider lässt sich erklären, wenn man eine Abspaltung von Salzsäure während der Reaction im vorliegenden, wie von Chlormethyl im vorangehenden Falle annimmt.

Orthotoluidin und α-Dinitrochlorbenzol geben einen bei 101—102° schmelzenden, mit dem vorigen isomeren Körper:

$$C_6H_3(NO_2)_2 . NH . C_7H_7.$$

	Berechnet	Gefunden
N	15.38	15.55 pCt.

Da bei der Einwirkung von Brom auf Dinitrodimethylanilin eine Abspaltung von Methyl stattgefunden hatte, so wurde derselbe Versuch mit dem Dinitromethyldiphenylamin angestellt. Ein Vorversuch mit Dinitrodiphenylamin, $C_6H_3(NO_2)_2NHC_6H_5$, zeigte, dass zwei Bromatome eintreten, d. h., dass

$$C_{12}H_7Br_2N_3O_4,$$

Dinitrodibromdiphenylamin entsteht. Schmp. 196°.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	38.37	38.65	38.32 pCt.

Ebenso verhielt sich nun Dinitromethyldiphenylamin; wird es nämlich mit überschüssigem Brom und Eisessig in ein Rohr eingeschlossen, 3 — 4 Stunden bei 100° erhitzt, so gewinnt man nach mehrfachen Umkrystallisiren des Rohrinhaltes hellgelbe, viereckige Täfelchen vom Schmelzpunkt 194°, deren Analyse zu der folgenden Formel führen: $C_{13}H_9N_3O_4Br$.

	Berechnet	Gefunden
Br	37.12	37.16 pCt.

Es hat also in diesem Falle keine Abspaltung der Methylgruppe stattgefunden.

Tolylendiamin (Schmp. 99°) und **α-Dinitrochlorbenzol** wurden im Verhältniss von 1 : 2 Molekülen unter Zusatz von Chlorzink in alkoholischer Lösung gekocht. Aus der Lösung schieden sich rothe Täfelchen aus, die aus Eisessig umkrystallisirt bei 184° schmolzen. Die Analyse zeigte, dass nur in die eine Amidogruppe ein Dinitrophenyl eingetreten sei:

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + C_7H_6(NH_2)_2 = C_6H_3(NO_2)_2(HN)C_7H_6(NH_2) + HCl.$$

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4O_4$	Gefunden
C	54.16	53.76 pCt.
H	4.17	4.66 »

Unterwirft man dieses **Dinitrophenyltoluylendiamin** der Einwirkung von Ameisensäure, so entsteht eine Formylverbindung vom Schmelzp. 157° und von der Zusammensetzung $C_7H_6\begin{matrix}NHCOH\\NHC_6H_5(NO_2)_2\end{matrix}$.

	Berechnet	Gefunden
C	53.16	52.84 pC.
H	3.80	4.32 »

Analog bildet sich mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung $C_7H_6\begin{matrix}NHCOCH_3\\NHC_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}$ vom Schmelzpunkt 163—164°.

	Berechnet	Gefunden
C	54.55	54.30 pCt.
H	4.24	4.54 »

Versuche, in das Toluylendiamin durch **α-Dinitrochlorbenzol** bei höherer Temperatur eine zweite Dinitrophenylgruppe einzuführen, blieben resultatlos; wenigstens konnten die erhaltenen Massen in keinem zur Untersuchung und Analyse geeigneten Zustand gebracht werden.

***m*-Phenylendiamin und α-Dinitrochlorbenzol.** Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Metaphenylendiamin mit **α-Dinitrochlorbenzol**, so erhält man einen, im gereinigten Zustande bei 172° schmelzenden Körper, den die analytischen Belege als **Dinitrophenyl-phenylendiamin** feststellten:

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NHC_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}$$

	Berechnet	Gefunden
C_{12}	52.55	52.78 pCt.
H_{10}	3.65	4.15 »

Mehrfache Versuche zwischen Diphenylamin resp. Methyldiphenylamin und **α-Dinitrochlorbenzol** eine Umsetzung herbeizuführen, hatten trotz mannigfaltiger Abänderung der Bedingungen keinen Erfolg.

243. Hans Jahn: Ueber die Dampfdichte des Broms.

[Der kaiserl. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 30. März 1882.]
(Eingegangen am 15. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Interesse, welches die von Victor Meyer angeregten Versuche über die Dampfdichte der drei Halogenelemente bei hoher Temperatur erregt haben, liess es mir wünschenswerth erscheinen, durch genaue Versuche die Dampfdichte eines der beiden in dieser Richtung noch nicht untersuchten Elemente festzustellen, bei Temperaturen, die man durch die gewöhnlichen Hülfsmittel erhalten kann.

Wir besitzen eine derartige Versuchsreihe für das Chlor, welche vor einigen Jahren von E. Ludwig ausgeführt worden ist, allein für das Brom sowohl wie für das Jod liegen keine Versuche vor, die auf die Bedeutung von Elementarversuchen Anspruch erheben wollen und können.

Ich entschloss mich daher zunächst für das Brom eine Reihe von Versuchen durchzuführen, in derselben Weise, wie E. Ludwig das Chlor untersucht hat.

Wir besitzen für das Brom nur zwei Angaben betreffs seiner Dampfdichte. Die eine derselben rührt von Mitscherlich her, und zwar fand derselbe nach einer Modifikation der Dumas'schen Methode für die Dampfdichte des Broms bei 99.34° C.:

$$D = 5.54.$$

Neuere Versuche von V. und C. Meyer ergaben den Werth:

$$D = 5.38,$$

doch sprechen die genannten Experimentatoren selber Zweifel gegen die Zuverlässigkeit dieser Zahl aus, da der Versuch durch das Umherspritzen der Substanz und andere Uebelstände erschwert wurde.

Eine Wiederholung dieser Versuche schien mir aus zweierlei Gründen nöthig zu sein. Wir wissen nichts über die Provenienz des zu diesen Versuchen benutzten Broms, und seit der Zeit, wo Mitscherlich seine berühmten Forschungen durchgeführt hat, sind unsere Kenntnisse bezüglich der Reindarstellung chemischer Präparate besonders durch die klassischen Versuche von Stas auf einen ganz neuen Standpunkt gerückt worden.

Andererseits gestattet die Methode von Dumas sowohl wie die von Victor Meyer nicht, die Genauigkeit der Versuche übermässig weit zu treiben, und Mitscherlich scheint bei der von ihm angewendeten Modifikation der Dumas'schen Methode mit ganz besonderen Schwierigkeiten gekämpft zu haben.

Durch diese Ueberlegung war der von mir einzuschlagende Weg ein einfach vorgeschriebener: die Versuche mussten mit einem tadellos reinen Präparate ausgeführt werden und zwar nach einer Methode,

die bei möglichst geringem Substanzconsum eine vollkommene Genauigkeit zu erreichen gestattete.

Was die Herstellung des reinen Broms anbelangt, so verweise ich bezüglich der Einzelheiten des dabei eingehaltenen Verfahrens auf meine ausführliche Abhandlung in dem Märzheft der Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Das von mir genau nach den Angaben von Stas dargestellte Brom siedete constant bei 63.07° C., während Stas den Siedepunkt seines Präparates zu 63° C. angiebt. Ich bemerke, dass das von mir zu dieser Siedepunktsbestimmung benutzte Thermometer ein auf der hiesigen Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus sorgfältig controllirtes Instrument war.

Für die Bestimmung der Dampfdichte benutzte ich die Bunsensche Methode, indem ich einige geringfügige Modifikationen Platz greifen liess, die gleichfalls in der schon erwähnten Abhandlung ihre ausführliche Erörterung gefunden haben.

Dass die Methode durch diese Modifikationen keine Einbusse an Genauigkeit erlitt, wurde durch eine mit reinem Aether durchgeführte Versuchsreihe erwiesen.

Ich fand für die Dampfdichte des reinen Aethyläthers bei 81—82° C.:

I.	2.612	IV.	2.614
II.	2.618	V.	2.614
III.	2.618	VI.	2.615

während Horstmann bei derselben Temperatur den Werth 2.610 fand. Eine bei 92—94° C. durchgeführte Versuchsreihe ergab für die Dampfdichte des Aethers die Werthe:

I.	2.598
II.	2.602
III.	2.605.

Horstmann fand bei 93° C. den Werth 2.603.

Ich lasse nun meine mit Brom durchgeführten Versuche folgen:

I. Versuchsreihe.

Mittlere Temperatur 102.6° C.

a) 5.7225
b) 5.7388
c) 5.7228

Mittlerer Werth 5.728.

II. Versuchsreihe.

Mittlere Temperatur 131.92° C.

a) 5.635
b) 5.646
c) 5.638

Mittlerer Werth 5.640.

III. Versuchsreihe.

Mittlere Temperatur 175.58° C.

a) 5.603
b) 5.605

Mittlerer Werth 5.604.

IV. Versuchsreihe.

Mittlere Temperatur 210.32° C.

a) 5.543
b) 5.549

Mittlerer Werth 5.546.

V. Versuchsreihe.

a) 5.5241
b) 5.5245
c) 5.5244

Mittlerer Werth 5.5243.

Stas hat durch seine Versuche für das Atomgewicht des Broms den Werth 79.951 gefunden, wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16 setzt. Es beträgt mithin die nach dem Avogadro'schen Gesetze berechnete theoretische Dampfdichte:

$$\frac{159.902}{28.943} = 5.5247$$

ein Werth, mit welchem der mittlere Werth der fünften Versuchsreihe vollkommen identisch ist.

Allein ausser dieser Bestätigung des von Stas bestimmten Atomgewichtes lässt sich aus diesen Versuchsdaten noch ein weiteres, wie mir scheint, ziemlich bemerkenswerthes Resultat ableiten.

Vereinigt man die bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Dampfdichten des Broms in eine Formel von der Gestalt:

$$D = a + bt,$$

so erhält man mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate für die Constanten a und b die wahrscheinlichsten Werthe:

$$a = 5.8691 \quad \text{und} \quad b = -0.00153.$$

Diese lineare Formel stellt die Beobachtungen ziemlich genau dar. Es ist:

Temperatur	Dichte nach der Formel berechnet	Dichte direkt gefunden
102.6° C.	5.7122	5.7280
131.92 »	5.6673	5.6400
175.58 »	5.6005	5.6040
210.32 »	5.5473	5.5460
227.92 »	5.5204	5.5243

Die beiden ersten Versuchsreihen fügen sich dieser Formel nicht vollkommen genau, doch betragen die Abweichungen nicht mehr als 0.3 beziehlich 0.5 pCt. des beobachteten Werthes, scheinen mir mithin noch innerhalb der Grenzen des zulässigen zu liegen. Für die drei letzten Versuchsreihen ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und direkt gefundenen Werthen eine vollkommene.

Der Grund für die nicht vollständige Uebereinstimmung der beiden ersten Versuchsreihen ist unschwer darin zu finden, dass bei den betreffenden Temperaturen, die ja dem Siedepunkt des Broms noch verhältnissmässig nahe liegen, die den Verlauf der Dichteabnahme darstellende Curve noch keine gerade Linie, sondern ein Kegelschnitt ist. Berechnet man nämlich mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate eine quadratische Formel, so findet man:

$$D = 5.5189 - \frac{8.535}{t} + \frac{3190.04}{t^2}$$

eine Formel, die sich den Beobachtungen der beiden ersten Versuchsreihen vollkommen anschliesst:

Temperatur	Dichte	
	berechnet	gefunden
102.6 ° C.	5.729	5.728
131.92 »	5.638	5.640

von da ab verläuft die Curve linear, so dass die frühere Formel Platz greift.

Da es sich nun aber bei den alsbald anzustellenden Betrachtungen um Abweichungen von ganzen Procenten handelt, während die nach der ersten Formel berechneten Werthe von den durch direkte Beobachtung gefundenen um höchstens ein halbes Procent abweichen, so glaube ich ohne Bedenken die erste Formel durchweg anwenden zu können.

Berechnet man nun mit Hülfe dieser Formel die Dichte des Bromdampfes für Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Broms, die von 20 zu 20° aufsteigen, und bestimmt die Abweichungen der so berechneten Dichten von der normalen Dichte in Procenten der letzteren, so findet man:

Temperaturen oberhalb des Siedepunktes	Dichte	Abweichungen von der normalen	Differenz
40°	5.7115	3.381	
			0.554
60°	5.6809	2.827	
			0.554
80°	5.6503	2.273	
			0.554
100°	5.6197	1.719	
			0.554
120°	5.5891	1.165	
			0.553
140°	5.5585	0.612	
			0.554
160°	5.5279	0.058	

Wir besitzen eine ganz analoge Versuchsreihe über die Dichte des Chlors, welche vom Prof. E. Ludwig ausgeführt worden ist. Die Resultate dieser Versuchsreihe lassen sich mit vollkommener Genauigkeit darstellen durch die lineare Formel:

$$D = 2.4855 - 0.00017\,t,$$

wie aus einer Vergleichung der direkt beobachteten und aus dieser Formel berechneten Werthe für D hervorgeht:

Temperatur	Dichte nach der Formel berechnet	Dichte gefunden
20° C.	2.4821	2.4807
50 »	2.4770	2.4783
100 »	2.4685	2.4685
150 »	2.4600	2.4609
200 »	2.4515	2.4502

Die aus dem Stas'schen Atomgewicht berechnete, normale Dichte beträgt 2.4501.

Nehmen wir nun mit Regnault den Siedepunkt des flüssigen Chlors zu —33.6° C. an, und bestimmen wir, genau wie es oben für das Brom geschehen ist, die Dichte des Chlors bei Temperaturen oberhalb seines Siedepunktes, die in gleichen Intervallen aufsteigen, ebenso wie die Abweichungen der gefundenen Dichten von der normalen ausgedrückt in Procenten der letzteren, so finden wir:

Temperaturen oberhalb des Siedepunktes	Dichte	Abweichungen von der normalen	Differenz
40°	2.4844	1.397	
60°	2.4810	1.261	0.136
80°	2.4776	1.122	0.139
100°	2.4742	0.984	0.138
120°	2.4708	0.845	0.139
140°	2.4674	0.706	0.139
160°	2.4641	0.571	0.135
180°	2.4606	0.429	0.142
200°	2.4572	0.290	0.139
220°	2.4538	0.102	0.188
240°	2.4504	0.000	

Ein Vergleich dieser beiden Zahlenreihen ergiebt unmittelbar, dass während das Chlor anfänglich eine weit geringere Abweichung von der normalen Dichte zeigt als das Brom, das Letztere sich doch bedeutend schneller der normalen Dichte nähert als das Erstere. Während das Chlor ein Temperaturintervall von 240° oberhalb seines Siedepunktes durchlaufen muss, um die normale Dichte zu erreichen, gelangt das Brom schon bei einer Temperatur zu diesem Werth, die sich nur um 160° über seinen Siedepunkt erhebt.

Für das Jod liegt keine Versuchsreihe, wie für das Chlor und das Brom vor, allein es liegt auf Grund der übereinstimmenden Versuche von Victor Meyer, sowie von Crafts und Fr. Meier die Vermuthung nahe, dass das Jod schon bei Temperaturen, die sich nur um geringe Werthe über seinen Siedepunkt erheben, die normale Dampfdichte hat. So fand Victor Meyer bei 253° C. für die Dichte des Joddampfes

8.89 beziehlich 8.83,

während die normale Dichte 8.78 beträgt. Da nun nach den Angaben von Stas der Siedepunkt des Jods gegen 250° C. angenommen werden muss, so würde also das Jod schon bei seinem Siedepunkte die normale Dampfdichte haben.

Die plausibelste Vorstellung, die wir uns über den Grund der Abweichungen der beobachteten Dampfdichten von der normalen bilden können, ist wohl die, dass der Dampf bei Temperaturen, die nicht allzuhoch über dem Siedepunkt der Flüssigkeit liegen, noch Molekularaggregate enthält, die sich erst bei weiterer Steigerung der Temperatur in die einzelnen Moleküle auflösen. Nun sollte man doch wohl von vornherein vermuthen, dass diese Molekularaggregate sich um so schwieriger zerlegen, je grösser die Masse der einzelnen Moleküle ist, da ja die Attraktionskraft, welche dieselben auf einander ausüben, ihrer Masse proportional sein müsste. Das ist nun aber nicht der Fall, die schwereren Brommoleküle trennen sich viel leichter von einander als die ungleich leichteren Chlormoleküle. Sollte da eine der Attraktion entgegengesetzte Kraft, etwa die der Masse proportionale, durch die Rotation der Moleküle verursachte Centrifugalkraft bedingend sein?

Wien, Mai 1882. Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

---

244. Gerhard Krüss: Ueber die Constitution von Lösungen.

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

(Eingegangen am 15. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Absorptionsspektrum einer Lösung, welche zwei oder mehr färbende Substanzen enthält, entspricht bekanntlich nicht immer der Summe der Spektren, welche die Lösungen der Körper einzeln liefern, sondern es finden häufig Verschiebungen, Zusammenziehungen u. s. w. der Streifen, sowie gänzliche Störungen in den Absorptionsverhältnissen statt.

Diese Erscheinungen wurden zuerst ausführlicher von F. Melde[1]) beschrieben, ohne dass er jedoch näher auf die Ursachen derselben einging. Ob diese Vorgänge im Zusammenhang stehen mit chemischen Umsetzungen in der Mischflüssigkeit, oder ob sie durch physikalische Ursachen hervorgerufen werden, ist bisher noch nicht endgültig entschieden worden, wenn auch in der letzten Zeit an einigen Stellen die Vermuthung ausgesprochen wurde, dass ersteres der Fall sei. Hierfür die genügenden empirischen Belege zu liefern, stellte ich mir als Aufgabe.

Bei den folgenden Bestimmungen ging ich von dem Gedanken aus, dass es, falls die anfangs erwähnten Erscheinungen lediglich durch physikalische Ursachen hervorgerufen werden, gleich sein muss, ob die Lösungen zweier Körper je in der Concentration (und der Schichtendicke) gesondert hintereinander aufgestellt, oder ob die Lösungen dieser Körper von derselben Concentration im Verhältniss von 1 : 1 gemischt, wodurch jede die Concentration $^1/_2$ erhält, in einem Gefässe von der Weite 2 betrachtet werden. Es kam also zuerst darauf *an*, die *richtigen* Absorptionsgefässe zu beschaffen, so dass bei den Beobachtungen, die unter einander zur Vergleichung kamen, auch optisch die gleichen Bedingungen vorhanden waren.

Schon vor drei Jahren machte H. Burger[2]) in diesen Berichten eine Mittheilung, welche dasselbe Thema behandelt, jedoch nur die Beschreibung der Absorptionsgefässe, die für diesen Zweck konstruirt wurden, und noch keine Resultate enthält, und die meines Wissens auch nicht fortgesetzt wurde. Aus diesem Grunde und besonders auch deshalb machte ich die folgenden Bestimmungen, weil die von Burger beschriebenen Apparate meiner Ansicht nach keine genauen Resultate liefern können, wenn man nicht vorher umständlich die constanten Fehler derselben bestimmen will, was auch nur annäherungsweise möglich ist.

Beim Burger'schen Apparat dringt das Licht in zwei Fällen durch eine Röhre von 50 mm Länge, in einem dritten Falle durch zwei hintereinandergelegte Röhren von je 50 mm und in einem vierten durch eine Röhre von 100 mm Länge. Jedes Rohr ist an seinen Enden durch angedrückte Glasplatten — z. B. von der Dicke 1 — verschlossen. In den Fällen I, II und IV erleidet das Licht Verluste 1) durch Reflexionen beim Uebergange von Luft in Glas und umgekehrt je 1 mal = 2 mal, 2) beim Uebergang von Flüssigkeit in Glas ebenso 2 mal, zusammen durch 4 Reflexionen, und 3) durch die Absorption in der Glasdicke 2. In dem damit zu vergleichenden Fall III wird Schwächung des Lichtes hervorgerufen 1) durch Reflexionen beim

---

[1]) Pogg. Ann. CXXIV, 91 und CXXVI, 264.
[2]) Diese Berichte XI, 1876.

Uebergange von Luft, sowie Flüssigkeit in Glas = je 2 mal, 2) umgekehrt auch = je 2 mal, zusammen durch 8 Reflexionen, und 3) durch die Absorption in der Glasdicke 4. Die Lichtintensität ist also im Fall III bedeutend geringer, als in den anderen Fällen, denn der Verlust durch vermehrte Reflexionen, von denen besonders diejenigen beim Uebergang von Luft in Glas und umgekehrt ins Gewicht fallen, ist erheblich. So lässt z. B. ein Gefäss von 10 mm innerer Weite, das zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, durch seinen oberen Theil nur Licht von der Intensität 0.8 hindurch, wenn die Intensität des Lichtes, welches durch den mit Wasser gefüllten Theil geht, gleich 1 gesetzt wird [1]). Man könnte eventuell nach einer von K. Vierordt vorgeschlagenen Methode in den vier Fällen die Intensität des Lichtes, welches durch die mit Wasser gefüllten Röhren durchgelassen wird, vorher annähernd bestimmen [2]) und zur Correktion der Resultate verwenden. Die Grenzen der Absorptionstreifen kann man also mit dem Apparat von Burger ungefähr feststellen, jedoch schwerlich genaue photometrische Messungen mit demselben ausführen.

Die Versuchsanordnungen und Absorptionsgefässe, deren ich mich bediente, waren folgende:

Bei der Vergleichung der Einzelspektren zweier Farbstoffe mit dem Spektrum eines Gemisches derselben wurden die Lösungen der färbenden Substanzen zuerst einzeln je in ein Absorptionsgefäss gebracht. Diese Gefässe hatten eine innere Weite von genau 5 mm und besassen planparallele Glasplatten — durch welche das Licht fiel — von ca. 2 mm Dicke, welche ich mit a bezeichne. Beobachtet wurde dann:

I) Das Spektrum, welches entstand, wenn ich diese beiden Gefässe parallel hintereinander stellte, und

II) dasjenige, welches hervorgerufen wurde, wenn ich eine Mischung derselben Farbstofflösungen im Verhältniss von 1 : 1 in ein im Folgenden beschriebenes, vor den Spalt gestelltes Gefäss goss. Dasselbe hatte eine innere Weite von $10 + a$ mm und war durch Glasplatten von a mm Dicke verschlossen. Ferner senkte ich eine Glasplatte von der Dicke a senkrecht zum durchfallenden Licht in die Flüssigkeit und stellte eine gleiche ebenso ausserhalb vor das Gefäss; in diesen Stellungen wurden beide durch einen dafür construirten Halter befestigt. Das Licht fiel also auch hier wie im Fall I durch eine Flüssigkeitsschicht von 10 mm ($10 + a - a$), erlitt die gleiche Schwächung durch die Glasdicke 4 a, durch 4 Reflexionen beim Uebergange von Flüssigkeit

---

[1]) K. Vierordt: Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektren und zur quantitativen chemischen Analyse. S. 5.

[2]) K. Vierordt: Die Anwendung des Spektralapparates zur Messung und Vergleichung der Stärke des farbigen Lichtes.

in Glas und 4 beim Uebergange von Luft in Glas, beziehungsweise umgekehrt.

Beim Vergleich dreier färbenden Substanzen wurden einerseits drei Gefässe, mit je einer inneren Weite von 5 mm und Platten von a mm Dicke, und andererseits ein Gefäss mit der inneren Weite von $15 + 2a$ mm angewandt, in welches 2 Platten von je a mm Dicke senkrecht zum durchfallenden Licht, und vor welches 2 gleiche ebenso gestellt wurden. Die Flüssigkeitsschicht war in beiden Fällen = 15 mm, die Glasdicke = 6a, die Anzahl der Reflexionen an der Grenze von Flüssigkeit, sowie von Luft und Glas = je 6.

Bei 4 Farbstoffen benutzte ich 5 mm weite Gefässe und eins von der inneren Weite $20 + 3a$ mm mit den entsprechenden Glasplatten.

Die Beobachtungen wurden mit einem sogenannten Universalspektralapparat[1]), welcher mit den neuen symmetrischen Spalten[2]) versehen war, ausgeführt. Ich wählte diese, da sie reinere Farben liefern und dadurch die photometrischen Messungen sehr erleichtern und genauer machen, wie nicht nur die Praxis, sondern auch die mathematische Begründung[3]) ergeben hat.

Von den verschiedenen Messungen, die alle zu denselben Schlussfolgerungen führten, sei es mir gestattet, die Resultate einiger einfacher Beispiele anzuführen.

Fuchsin und Pikrinsäure, die bekanntlich zu Rosanilinpikraten zusammentreten können, wurden dem oben beschriebenen Verfahren in wässerigen Lösungen unterworfen. Das Fuchsin (Para-) zeigte im Fünfmillimetergefäss[4]) den starken Absorptionsstreifen von $\lambda = 570.4$[5]) bis $\lambda = 518.2$; die Absorption nahm dann mit der kleinen Ausnahme bei λ ungefähr gleich 485 beständig gegen das brechbarere Ende des Spektrums ab, bis sie von $\lambda = 429.6$ an schnell wieder zunahm. Das Spektrum der Pikrinsäure liess im Fünfmillimetergefäss von $\lambda = 483.8$ an gegen Violett keinen deutlichen Farbenton mehr erkennen. Bei Stellung beider Gefässe hintereinander zeigte sich wieder der Streifen von $\lambda = 570.4$—518.2 und der Wiederbeginn der starken Absorption bei $\lambda = 483.8$. Wurde eine Mischung der Lösungen im Verhältniss von 1 : 1 im $10 + a$-Millimetergefäss betrachtet, so traten die schon von

---

[1]) C. H. Wolff, Correspondenzblatt des Vereins analytischer Chemiker 1880, S. 56.

[2]) H. Krüss, Zeitschrift für analytische Chemie XXI, 182.

[3]) Dietrich, die Anwendung des Vierordt'schen Doppelspaltes in der Spektralanalyse. Stuttgart 1881.

[4]) Die Spaltbreite betrug bei allen Messungen mit Ausnahme der quantitativen $^1/_{20}$ mm.

[5]) Die Wellenlängen sind in Milliontel eines Millimeters angegeben.

F. Melde[1]) erwähnten starken Veränderungen im Spektrum ein, indem der Absorptionsstreifen $\lambda = 570.4—518.2$ verschwunden war und sich von $\lambda = 576.9$ an eine ziemlich starke, gegen Violett, wenn auch nicht ganz constant zunehmende Absorption zeigte, bis von $\lambda = 483.8$ an wiederum kein deutlicher Farbenton mehr zu erkennen war. In Folge dieses Verhaltens der Spektren, einerseits bei Hintereinanderstellung der Fünfmillimetergefässe und andererseits bei Beobachtung mit dem 10 + a-Millimetergefäss, ist der Schluss wohl nicht unberechtigt, dass die Veränderungen im Spektrum abhängen von den chemischen Umsetzungen in der Mischflüssigkeit und nicht etwa von unvorhergesehenen physikalischen Ursachen. Ein anderes Beispiel mögen das neutrale Kaliumchromat und das Cupriammoniumsulfat bilden. Wenn man die Lösungen mischt, so kann man durch Messungen obiger Art keinen Unterschied zwischen dem resultirenden Spektrum und der Summe der Einzelspektren finden. Man ist hier genöthigt, quantitativ zu verfahren, zu welchem Zwecke ich mich der Vierordt'schen Methode bediente. Einerseits stellte ich eine Cupriammoniumsulfatlösung von der Concentration $x = 0{,}02$ g in 1 ccm und andererseits eine Lösung von chromsaurem Kalium von der Concentration $y = 0.01805$ g in 1 ccm her. Wurden beide Lösungen hintereinander in den Fünfmillimetergefässen vor den Spalt gestellt, so ergab sich für die Region E 26 F — E 45 F eine Lichtstärke von 0.2366 und für E 63 F — E 80 F von 0.361, welchen Grössen die Extinktionscoefficienten $\varepsilon_1 = 0.52784$ und $\varepsilon_2 = 0.44250$ entsprechen[2]). Andererseits wurden die Extinktionscoëfficienten, welche ohne gegenseitige chemische Wirkung obiger Lösungen

[1]) Pogg. Ann. CXXVI, S. 264.

[2]) Die Lichtstärken wurden auf folgende Weise gefunden: Stellte ich die beiden zur Hälfte mit Wasser gefüllten Fünfmillimetergefässe hintereinander so vor den Spalt, dass die beiden Wasseroberflächen in der horizontalen Ebene lagen, welche durch die Trennungslinie der oberen und unteren Spalthälfte geht, so musste ich die Oeffnung der Letzteren auf 64 verkleinern, wenn die der oberen Spalthälfte gleich 100 war, um gleiche Helligkeiten im oberen und unteren Theil des Spektrums zu erlangen. Da man bei Benutzung eines einfachen Gefässes jedoch die untere Spalthälfte nur auf 80 verengen muss, und auf diese Art bis jetzt fast alle Lichtstärkemessungen gemacht wurden, sowie auch die im Folgenden benutzten Werthe von Absorptionsverhältnissen auf diese Weise erhalten worden waren, so reducirte ich alle direkt beobachteten Lichtstärken auf das Lichtstärkeverhältniss von 80 : 100, wie es sich bei Beobachtung mit einem einfachen Gefässe ergiebt; z. B. musste bei der unteren Spaltbreite gleich 64 die obere im mit [1]) bezeichneten Fall auf 13.66 verengt werden: $13.66 + (80—64) = 29.66$ gleich einer Lichtstärke von 0.2966. Hierdurch war es möglich, die beobachteten Werthe direkt mit den im Folgenden berechneten Werthen zu vergleichen.

in einer Mischflüssigkeit (1 : 1) resultiren müssen, aus den bekannten Concentrationen und Absorptionsverhältnissen der Lösungen in den betreffenden Regionen berechnet. Diese sind[1]) in der Region E 26 F — E 45 F für Cupriammoniumsulfat $\alpha = 0.02192$, für Kaliumchromat $\beta = 0.1292$ und in der Region E 63 F — E 80 F für das Erste $\gamma = 0.03472$ und für das Zweite $\delta = 0.05937$. Nach der Formel $\varepsilon_1 = \frac{x}{2\alpha} + \frac{y}{2\beta}$ ergiebt sich $\varepsilon_1 = 0.52611$ und $\varepsilon_2 = \frac{x}{2\gamma} + \frac{y}{2\delta} = 0.44003$, welche Werthe von den gefundenen ε_1 und ε_2 nicht über die Grenzen der Beobachtungsfehler abweichen, woraus man ersieht, dass in diesem Falle die Spektren sich einfach addirten. Wurde eine Mischung der obigen Lösungen im Verhältniss von 1 : 1 im 10 + a-Millimetergefäss untersucht, so ergab sich für die Region E 26 F — E 45 F eine Lichtstärke von 0.61, welchem Werth ein Extinktionscoefficient $\varepsilon_1 = 0.21468$ entspricht, und für E 63 F — E 80 F eine Lichtstärke von 0.84, dem ein $\varepsilon_2 = 0.07573$ zukommt. Die jetzt erhaltenen Werthe für ε_1 und ε_2 weichen bedeutend von den früheren ab, welche Aenderung eintrat, sobald die Lösungen im 10 + a-Millimetergefäss zusammengebracht wurden, sie also chemisch aufeinander einwirken konnten.

In manchen Fällen, in denen es von theoretischem Werth ist, wird es auch möglich sein, zu bestimmen, welche Verbindungen sich in der Lösung befinden, indem man für alle Combinationen der durch eventuelle Umsetzung möglichen Verbindungen, falls sie zugänglich sind, die Constanten bestimmt und die daraus resultirenden möglichen Extinktionscoefficienten berechnet. Stimmt dann einer mit dem beobachteten überein, so darf man wohl mit Recht den Schluss ziehen, dass auch diejenigen Verbindungen im berechneten Verhältniss sich thatsächlich in der Lösung befinden, aus welchen der betreffende Extinktionscoefficient abgeleitet wurde. Stimmen zwei oder mehrere mit dem beobachteten überein, so muss man die Beobachtungen in anderen Regionen und Concentrationen wiederholen, wodurch man einen Extinktionscoefficienten nach dem anderen ausschliessen kann, und schliesslich nur einer übrig bleibt.

Die Verschiebungen und sonstigen Aenderungen der Absorptionsverhältnisse sind sehr oft so stark, dass es nicht jener besonderen Vorsichtsmaassregeln bedarf, wie sie bei dieser Arbeit deshalb angewendet wurden, um nicht etwa durch kleine Fehler zu falschen Schlüssen zu gelangen, sondern dass gewöhnliche planparallele Absorptionsgefässe genügen, sofern nicht quantitative Bestimmungen gemacht werden sollen. Die Spektralanalyse giebt uns also ein bequemes, sicheres und schnelles Mittel an die Hand, zu entscheiden, ob in Lösungen, die zwei oder mehr Farbstoffe enthalten, diese chemisch

[1]) Nach K. Vierordt.

aufeinander einwirken, oder unverändert neben einander bestehen können. Für letzteren Fall lassen sich ebenfalls Beispiele anführen, wie Mischungen von Kaliummono- und dichromat, von Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat u. s. w. Die resultirenden Spektren sind hier immer genau gleich der Summe der Einzelspektren.

Praktische Anwendungen der besprochenen Untersuchungsmethode, sowie Verwerthung derselben für die Theorie hoffe ich in einiger Zeit mittheilen zu können.

245. Carl Hell und Fr. Urech: Eine einfache Diagnose tertiärer Alkohole.

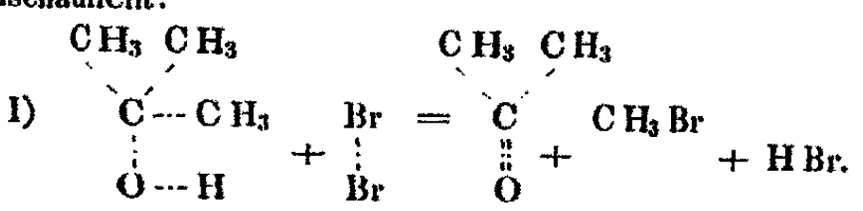
(Eingegangen am 22. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie wir in dem 7. Hefte dieser Berichte mitgetheilt haben, wird der Schwefelkohlenstoff durch Brom bei Gegenwart von Wasser oder von organischen Carbonsäuren unter reichlicher Schwefelsäurebildung oxydirt, während sich bei Kohlenwasserstoffen, Aether, Aldehyd, Aceton, sowie bei primären und secundären Alkoholen eine derartige Reaktion nicht nachweisen lässt, natürlich vorausgesetzt, dass während der Einwirkung jede Spur von Wasser ausgeschlossen wird.

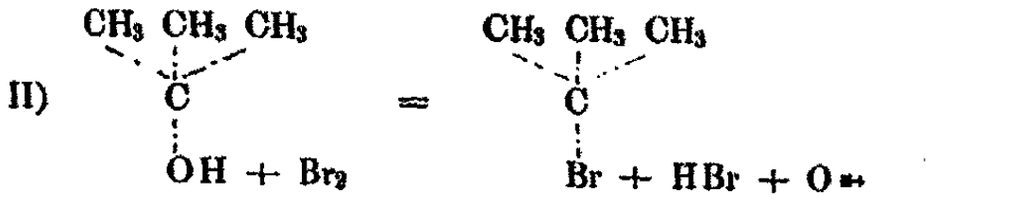
Wir haben dieses verschiedenartige Verhalten dadurch erklärt, dass wir annahmen, Brom wirke auf eine Carboxylgruppe unter Wasserstoffentziehung und unter Bildung eines Säurebromids oder -Anhydrids ein, und setze dadurch ein Sauerstoffatom in Freiheit, das dann zur Oxydation des Schwefelkohlenstoffs verwendet werde, während bei den primären und secundären Alkoholen durch eine solche Wasserstoffentziehung ein Aldehyd beziehungsweise ein Keton sich bilde, d. h. Substanzen, aus denen durch Brom kein Sauerstoffatom zu anderweitiger Oxydation abgeschieden werden könne.

Es war nun interessant, diese Reaktion auch bei tertiären Alkoholen zu verfolgen. Hier liessen sich zwei mögliche Fälle voraussehen:

Entweder wirkte Brom auf dieselben in der Weise ein, dass es, auch wieder abgesehen von der für diese Reaktion nicht in Betracht kommenden Substitution des Wasserstoffs der Alkoholradikale, neben dem Hydroxylwasserstoff noch eines der tertiär gebundenen Alkoholradikale unter Bildung von Bromwasserstoff und Alkylbromür entzog, und dadurch ein Keton entstehen liess, wie dies folgende Gleichung veranschaulicht:



Oder es fand, da die Abspaltung eines mit Kohlenstoff verbundenen Alkoholradikals durch Brom wohl nicht so leicht eintreten durfte, die Einwirkung in einem der nächststehenden Gleichung entsprechenden Sinne statt:



Wirkte das Brom in der der Gleichung (I) entsprechenden Weise ein, so war ebensowenig wie bei den secundären Alkoholen eine Oxydation des Schwefelskohlenstoffs, beziehungsweise eine Bildung von Schwefelsäure anzunehmen.

Trat aber bei der Einwirkung des Broms der durch die Gleichung (II) ausgedrückte Fall ein, und dies war nach den bisherigen Erfahrungen über die festere Bindung der mit Kohlenstoff verbundenen Alkoholradikale der wahrscheinlichere, so mussten sich die tertiären Alkohole dem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Brom gegenüber wie die Carbonsäuren verhalten. Es musste das Auftreten von Schwefelsäure nachzuweisen sein.

Unsere Versuche, welche wir bis jetzt mit zwei uns zu Gebote stehenden tertiären Alkoholen, dem Trimethyl- und Dimethyläthylcarbinol anstellen konnten, haben gezeigt, dass wenigstens zum grossen Theil die Reaction in dem der Gleichung (II) entsprechenden Sinne verläuft, und dass mit diesen tertiären Alkoholen zum Unterschied von den primären und secundären eine reichliche Bildung von Schwefelsäure eintritt, wenn man das Gemisch des entwässerten Alkohols mit trockenem Brom und Schwefelkohlenstoff einige Stunden in einem gut verschlossenen Gefässe sich selbst überlässt.

Als wir der Reihe nach absoluten Aethylalkohol, Propyl- und Pseudopropylalkohol, Isobutyl-, Gährungsamyl-, Octylalkohol und die beiden eben genannten tertiären Alkohole in der angedeuteten Weise behandelten, und nach mehrstündigem Stehen in Wasser gossen, um nach sofortigem Durchschütteln die wässerige Lösung auf Schwefelsäure zu prüfen, wurde nur bei den beiden tertiären Alkoholen ein reichlicher Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wahrgenommen, bei den übrigen sechs Alkoholen trat dagegen gar keine oder nur eine ganz schwache Trübung ein, welche wohl auf einen geringen Wassergehalt des angewandten Alkohols zurückzuführen sein dürfte.

Wir glauben daher in diesem verschiedenen Verhalten der Alkohole zu einer Mischung von Brom und Schwefelkohlenstoff ein einfaches Mittel aufgefunden zu haben, um die tertiären Alkohole als solche zu charakterisiren, und sie von den primären und secundären zu unterscheiden.

Stuttgart, Chem. Laborat. d. techn. Hochschule, Mai 1882.

246. E. v. Gerichten: Ueber das Betaïn des Pyridins.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 17. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich als Abbauprodukt des Narcotins, einen Körper, das Dibromapophyllin, beschrieben. Beim Erhitzen mit Salzsäure zerfällt dasselbe glatt gemäss der Gleichung:

$$\underset{\text{Salzsaures Dibrom-apophyllin}}{C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 . HCl} + HCl = 2CO_2 + 2\underset{\text{Methyldibrompyridyl-ammoniumchlorid.}}{C_5H_3Br_2N . CH_3Cl}$$

Das freie Dibromapophyllin hat die doppelte Formel des Dibrompyridinbetaïns und man konnte vermuthen, dass es mit dem letzteren, dessen Molekulargrösse aus irgend welcher Ursache die doppelte von der theoretisch zu erwartenden sein konnte, identisch wäre. Ich habe aus diesem Grunde das Betaïn des Pyridins und auch das des Dibrompyridins dargestellt und untersucht und es hat sich ergeben, dass das letztere nicht identisch ist mit dem oben genannten Körper aus Cotarnin, dem Dibromapophyllin. Die früher a. a. O. mitgetheilten Anschauungen über die Constitution dieses Körpers gewinnen dadurch an Wahrscheinlichkeit.

Das salzsaure Pyridinbetaïn bildet sich leicht bei Einwirkung von Monochloressigsäure auf Pyridin, entsprechend der Gleichung:

$$C_5H_5N + CH_2Cl . CO_2H = C_5H_5N\begin{<}\begin{matrix}CH_2 . CO\\ \vdots\\ O\end{matrix}\end{.} . HCl.$$

Erhitzt man Pyridin mit Monochloressigsäure im Molekularverhältniss 1 : 1 auf dem Wasserbade, so färbt sich die anfangs farblose Flüssigkeit bald gelb und es erfolgt nach einiger Zeit eine sehr energische Reaktion. Der so entstandene braune Syrup giebt nach dem Erkalten beim Stehenlassen Krystalle von salzsaurem Pyridinbetaïn. Die Reaktion erfolgt langsamer, aber auch sehr ruhig ohne wesentliche Braunfärbung der Flüssigkeit und mit vorzüglicher Ausbeute an Betaïn, wenn man in folgender Weise verfährt: 10 g Pyridin werden mit 20 g Chloressigsäure vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildet sich allmählich ein dunkelgelber Syrup, der bei weiterem Erhitzen auf dem Wasserbade zu schönen, weissen, flachen Nadeln erstarrt. Nach dem Absaugen der Mutterlauge werden dieselben aus Wasser mehrmals umkrystallisirt. So dargestellt bildet das salzsaure Pyridinbetaïn grosse, farblose, glasglänzende, rhombische Tafeln. Die Analyse ergab:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 210, 94.

Berechnet f. $C_7H_7NO_2 . HCl$		Gefunden	
C	48.4	48.5	— pCt.
H	4.6	4.4	— »
N	8.0	8.0	— »
Cl	20.4	20.4	20.4 »

Es krystallisirt ohne Krystallwasser, ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, unlöslich in Aether. Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Salzes mit Natronlauge bleibt dieselbe zunächst farblos und giebt auch beim Erwärmen kein Pyridin ab. Beim Concentriren der Flüssigkeit aber tritt allmählich Zersetzung ein unter Freiwerden von Pyridin. Sie färbt sich dabei gelb und schliesslich dunkelbraun. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt sauer. Die concentrirte Lösung giebt mit Bromwasser gelbe Fällung eines Bromids. Beim Erhitzen wird das salzsaure Pyridinbetaïn bei etwa 190° weich und schmilzt unter stürmischer Gasentwickelung zwischen 202—205° zu einer braunen Flüssigkeit. Das entweichende Gas ist grösstentheils Kohlensäure. Daneben wird auch Pyridin und ein durch Natronlauge nicht absorbirbares Gas frei. Das letztere wurde über Natronlauge aufgefangen. Es brannte mit russender, grün gesäumter Flamme und besass den Geruch des Chlormethyls. Die Zersetzung des salzsauren Pyridinbetaïns erfolgt demgemäss theilweise nach der Gleichung:

$$C_5H_5N\langle \begin{matrix} CH_2 . CO \\ | \quad\quad | \\ \quad\quad O \end{matrix} . HCl = CO_2 + CH_3Cl + C_5H_5N.$$

Die zurückbleibende, braune, syrupöse Masse löste sich leicht in kaltem Wasser, besass intensiven Pyridingeruch, färbt sich beim Erwärmen mit Natronlauge dunkelbraun und mag zum Theil aus unangegriffenem Betaïnsalz neben anderen Pyridinderivaten bestehen. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Gegen Salzsäure zeigte sich das Betaïn ziemlich beständig. Erst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° tritt langsam Zersetzung ein unter Abspaltung von Kohlensäure. Die Flüssigkeit färbt sich dabei braun und scheidet schwarze Flocken ab.

Wird die wässrige Lösung des salzsauren Pyridinbetaïns mit etwas Salzsäure und dann mit Platinchlorid versetzt, so erhält man nach längerem Stehen orangerothe, derbe Krystalle eines Platindoppelsalzes. Dieselben sind frei von Krystallwasser. Die Analyse ergab:

Berechnet für $(C_7H_7NO_2)_2PtCl_6H_2$		Gefunden	
Pt	28.5	28.4	28.5 pCt.

In kaltem Wasser ist es ziemlich gut löslich, leicht in heissem Wasser, unlöslich in kaltem und in kochendem Alkohol.

Zur Darstellung des freien Pyridinbetaïns wurde das salzsaure Salz mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt und das Filtrat vom Chlorsilber auf dem Wasserbade concentrirt. Beim Stehen neben Schwefelsäure krystallisirte das Betaïn in glänzenden, rhombenförmigen Tafeln. Dieselben sind sehr hygroskopisch. Sie enthalten Krystallwasser. Bei 100° getrocknet verwittern sie unter Abgabe von einem Molekül Wasser. Bei längerem Trocknen bei 100° färbt sich die Substanz etwas.

	Ber. für $C_7H_7NO_2 . H_2O$	Gefunden
H_2O	11.6	12.2—11.1 pCt.

Die Verbrennung des bei 100° getrockneten Betaïns ergab:

	Ber. für $C_7H_7NO_2$	Gefunden
C	61.3	60.5—61.0 pCt.
H	5.1	5.1—5.1 »

Es ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen beginnt es schon bei 150° theilweise zu schmelzen unter Braunfärbung und bläht sich dann allmählich unter Gasentwicklung zu einer kohligen Masse auf. Dabei entweicht Kohlensäure unter Bildung eines schwarzen, öligen, basischen Destillats. Die wässrige Lösung des Betaïns reagirt neutral.

Die wässrige Lösung des salzsauren Pyridinbetaïns färbt sich bei Einwirkung von Natriumamalgam intensiv blau. Diese Färbung verschwindet beim Schütteln der Lösung mit Luft, tritt aber dann beim Erwärmen wieder hervor. Beim Wiederholen dieser Operation wird die Flüssigkeit schliesslich beim Erwärmen nur noch schwach grün gefärbt. Zinkstaub und Kalilauge giebt in der wässrigen Lösung des salzsauren Pyridinbetaïns keine Färbung. Beim Stehen an der Luft färbt sich dieselbe aber vorübergehend blau. Diese Reaktion wurde vorerst nicht weiter verfolgt.

Ungleich schwerer als das Pyridinbetaïn bildet sich Dibrompyridinbetaïn. Auch bei tagelangem Erhitzen von Dibrompyridin (Schmp. 109°) mit Monochloressigsäure im geschlossenen Rohre im Wasserbade ist die Reaktion nur theilweise vollendet. Beim Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Wasser fällt zunächst unangegriffenes Dibrompyridin aus. Das Filtrat hiervon wurde auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz gebracht, dann wieder mit Wasser aufgenommen und wieder concentrirt. Auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure wird die roth gewordene Flüssigkeit fast farblos und es bilden sich darin rasch kugelförmig verwachsene Nadeln des salzsauren Dibrompyridinbetaïns. Dieselben scheinen beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung

Salzsäure zu verlieren. Bei ungefähr 184° beginnen sie sich zu zersetzen und bei 193° schmelzen sie unter Gasentwicklung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Beim Kochen mit Natronlauge färbt sich die wässrige Lösung des Betaïnsalzes braunroth unter Abgabe von Dibrompyridin. Das Platinsalz wird leicht erhalten beim Stehenlassen der concentrirten angesäuerten Lösung des salzsauren Betaïns mit Platinchlorid neben Schwefelsäure. Es krystallisirt in grossen, braungefärbten, glänzenden Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. Beim Trocknen bei 110° verloren dieselben 5,9 pCt. an Gewicht unter Gelbfärbung. Jedoch scheint dieser Gewichtsverlust nicht auf Rechnung von Krystallwasser gesetzt werden zu müssen. Es scheint vielmehr Salzsäure schon bei dieser Temperatur zu entweichen, denn die Platinbestimmung ergab etwa 0,8 pCt. zu viel Platin (verlangt für $(C_7H_5Br_2NO_2)_2PtCl_6H_2$: 19.5 pCt. Pt., gefunden 20.2 pCt. Pt.). — So ungenügend diese Beobachtungen im Allgemeinen auch sein mögen, eines geht doch mit aller Bestimmtheit daraus hervor, nämlich die völlige Verschiedenheit des Dibrompyridinbetaïns von dem Dibromapophyllin in seinen Eigenschaften und in seiner Molekulargrösse.

Beim Erhitzen von Chinolin mit Monochloressigsäure im Molekularverhältniss von 1 : 1 erhält man einen braunen Syrup, aus dem sich nach langem Stehen allmählich Krystalle absetzen. Dieselben wurden von der Mutterlauge befreit und aus Wasser umkrystallisirt. Die Platinbestimmung des Platindoppelsalzes lässt schliessen, dass das salzsaure Salz des Chinolinbetaïns vorlag:

Ber. f. $(C_{11}H_9NO_2)_2PtCl_6H_2$		Gefunden
Pt	23.6	23.9 pCt.

Das Platinsalz krystallisirt in sternförmig vereinigten, orangegelben Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei 100° 4.3 pCt. an Gewicht verloren, entsprechend 2 Molekülen Wasser (verl. 4.3 pCt. Wasser).

---

247. W. Spring: Ueber die Ausdehnung der Alaune.

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

Folgende Zeilen haben den Zweck, die Resultate meiner Bestimmungen der Ausdehnung der Alaune mitzutheilen; das Nähere, in Bezug auf den experimentellen Theil, findet sich in der ausführlichen Arbeit, welche ich in den *Bulletins de l'Académie de Belgique; No. d'Avril, 1882,* veröffentlicht habe.

Ausdehnungstabelle.

Temperatur	Volumina	Volumina	Volumina	Volumina	Volumina
	Ammonium-Aluminium-alaun	Kali-Aluminium-alaun	Rubidium-Aluminium-alaun	Cäsium-Aluminium-alaun	Kali-Chromalaun
0	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000
10	1.000284	1.000273	1.000207	1.000237	1.000233
20	1.000568	1.000527	1.000414	1.000522	1.000466
30	1.000758	1.000800	1.000734	1.000760	1.000716
40	1.001016	1.001074	1.000997	1.001045	1.000966
50	1.001275	1.001386	1.001280	1.001263	1.001232
60	1.001551	1.002519	1.001581	1.001573	1.002981
70	1.001792	1.004081	1.001995	1.002708	1.012941
80	1.002102	1.005565	1.002393	1.003089	1.0476024
90	1.003205	1.028006	1.003765	1.004912	—
100	1.005343	—	1.005045	1.007699	—

Die folgende Tabelle giebt die Dichtigkeit der Alaune bei den verschiedenen Temperaturen an:

Temperatur	Ammonium-alaun	Kalium-alaun	Rubidium-alaun	Cäsium-alaun	Kalium-chromalaun
0	1.6357	1.7546	1.8667	2.0215	1.8278
10	1.6351	1.7542	1.8648	2.0210	1.8273
20	1.6346	1.7538	1.8639	2.0205	1.8269
30	1.6345	1.7532	1.8635	2.0200	1.8265
40	1.6340	1.7526	1.8631	2.0194	1.8260
50	1.6336	1.7521	1.8624	2.0189	1.8255
60	1.6332	1.7501	1.8619	2.0186	1.8223
70	1.6328	1.7474	1.8611	2.0173	1.8044
80	1.6323	1.7252	1.8596	2.0153	1.7456
90	1.6299	1.7067	1.8578	2.0107	—
100	1.6275	—	1.8554	2.0061	—

Abgesehen davon, dass die Alaune bei einer bestimmten Temperatur (ungefähr bei 60°), einer inneren Zersetzung wegen, sich plötzlich stark ausdehnen, findet man für den linearen Ausdehnungscoëfficienten δ, zwischen 0° und 60°:

Ammoniumalaun	$\delta = 0.0000258$
Kaliumalaun	$\delta = 0.0000267$
Rubidiumalaun	$\delta = 0.0000263$
Cäsiumalaun	$\delta = 0.0000262$
Kaliumchromalaun . . .	$\delta = 0.0000246.$

Da der Unterschied zwischen den für δ gefundenen Zahlen in den Grenzen der Beobachtungsfehler bleiben, so ergiebt sich, dass die Alaune sich zwischen 0^0 und 60^0 gleich ausdehnen.

Dieses einfache Resultat, welches allem Anschein nach vom Isomorphismus der Körper herrührt, findet seine Bestätigung in der bekannten Thatsache, dass man grosse Kali- oder Ammonalaunkrystalle auf einem Kern von Chromalaunkrystallen bilden kann und umgekehrt. Würde die Ausdehnung bei den Alaunen eine verschiedene sein, so wäre eine solche Anlagerung zweier Krystallschichten auf die Dauer unmöglich.

Andererseits besitzen isomorphe Körper die Eigenschaft mit einander zu krystallisiren und hierbei in ein und demselben Krystall molekulare Verbindungen von verschiedenen Verhältnissen zu bilden; demnach muss auch hier der Ausdehnungscoëfficient derselbe oder nur wenig verschieden sein.

Man kann auch annehmen, dass die Alaune wahrscheinlich denselben Zusammendrückbarkeitscoëfficienten haben; denn setzt man an Stelle der durch Wärme hervorgebrachten Arbeit eine mechanische Arbeit, so muss die Wirkung dieselbe sein. Dieser Schluss erfordert natürlich eine experimentelle Bestätigung, zu welchem Zwecke ich Versuche anzustellen die Absicht habe. Nimmt man jedoch diesen Schluss selbstverständig nur als Hypothese an, so findet man ein einfaches Verhältniss zwischen Körpern ein und derselben Gruppe von isomorphen Substanzen und den Gasen. Letztere haben auch, in gewissen Grenzen, denselben Ausdehnungscoëfficient und dieselbe Zusammendrückbarkeit. Da die Gase in gleichen Volumina und unter *denselben physikalischen Bedingungen* dieselbe Anzahl Moleküle enthalten, so ist dies wohl auch der Fall bei den isomorphen Körpern.

Um diesen Schluss begründen zu können, muss das specifische Gewicht der Alaune, durch das resp. Molekulargewicht dividirt, dieselbe Zahl geben. Man findet:

	Specifisches Gewicht bei 0^0	Molekular-Gewicht	Quotient
Ammoniumalaun	1.6357	907	0.001803
Kaliumalaun	1.7546	949	0.001848
Rubidiumalaun	1.8667	1041	0.001793
Cäsiumalaun	2.0215	1137	0.001779
Kaliumchromalaun	1.8278	998	0.001831

Der grösste Unterschied zwischen den Zahlen der letzten Columne besteht in

$$0{,}001848 - 0{,}001779 = 0{,}000069,$$

welche Zahl in den Grenzen der Beobachtungsfehler, welche bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Körper stattfinden, bleibt. Man kann hiermit den oben erwähnten Satz als begründet betrachten.

Es geht hierdurch hervor, dass Avogadro's Satz sich auf die festen Körper ausdehnen lässt und dass hiermit die Frage zur Bestimmung der Molekulargrösse der festen Körper wohl eines Tages ihre Lösung finden wird.

Dieser Vergleich zwischen einigen physikalischen Eigenschaften der Gase und der isomorphen Körper kann noch in folgender Weise weiter geführt werden. Es ist bekannt, dass zwei Gase wie zwei isomorphe Körper ineinander diffundiren, sich in jedem Verhältniss mit einander mischen, ohne jemals einen Sättigungspunkt aufzuweisen; ebenso krystallisiren zwei isomorphe Körper zusammen und ersetzen sich gegenseitig in einem Krystall in jedem Verhältniss. Isomorphe Körper kennzeichnen sich durch ihre Form, welche identisch ist, Gase dagegen dadurch, dass sie keine specielle Form besitzen; mit anderen Worten, man kann nicht sagen, dass die Gase in ihrer Form verschieden sind. Es wäre hiermit nicht unmöglich, dass das Sättigungsphänomen bei der Auflösung zweier verschiedenen Körper in der Abstossung liegt, welche durch die verschiedenen Formen der Substanzen bedingt ist.

Ich bin damit beschäftigt, diese Versuche auf andere Gruppen isomorpher Körper auszudehnen, um feststellen zu können, ob die in dieser Mittheilung erwähnten Thatsachen verallgemeinert werden können. Bei den nicht isomorphen Körpern will ich nachsuchen, ob es vielleicht nicht ein einfaches Verhältniss giebt zwischen der Ausdehnung und der Zusammenziehung, welche bei der Entstehung der Körper stattfindet, es mögen dieselben aus zwei festen Substanzen oder durch chemische Bindung zweier Gase entstanden sein. Es wäre dies vielleicht der Weg, um zu erforschen, bis zu welchem Grade Gasmoleküle sich polymerisiren, wenn sie in den festen Zustand übergehen.

Lüttich, Universitäts-Laboratorium.

248. W. Zorn: Ueber eine neue Darstellungsweise der untersalpetrigen Säure.

(Eingegangen am 19. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich entsteht die untersalpetrige Säure durch Reduktion der Salpetersäure sowie der salpetrigen Säure, wenn deren Salze mit Natriumamalgam behandelt oder[1]) wenn Natriumnitrat oder Nitrit bei Anwendung von Quecksilber als negativer Elektrode elektrolysirt werden.

Es ist bis jetzt kein anderes Reduktionsmittel bekannt, welches aus diesen Salzen untersalpetrige Säure erzeugt und muss ich die Angabe von Menke[2]), dass durch Schmelzen von Natronsalpeter mit Eisenfeile untersalpetrigsaures Natrium entstehe, entschieden bestreiten, da es mir trotz sehr zahlreicher und mannigfach abgeänderter Versuche nie gelungen ist, auf diesem Wege auch nur die geringste Spur eines untersalpetrigsauren Salzes zu erhalten. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass hier eine Verwechslung mit kohlensaurem resp. phosphorsaurem Salz vorliegt, welche Säuren gleiches resp. fast gleiches Aequivalent wie die untersalpetrige Säure besitzen.

$$\frac{N_2O_2H_2}{2} = 31; \quad \frac{CO_3H_2}{2} = 31; \quad \frac{PO_4H_3}{3} = 32.6$$

und welche daher bei Bestimmung ihres Metallgehaltes auch für untersalpetrigsaure Salze stimmende Zahlen ergeben. Auch der Umstand, dass Menke grössere Mengen seines untersalpetrigsauren Silbers mit Jodäthyl in Röhren einschmelzen konnte, ohne dabei etwas besonderes zu beobachten, beweist, dass sein Salz nicht Nitrosylsilber war, da dieses schon in kleinsten Quantitäten mit Jodäthyl heftige Explosionen hervorbringt.

Da die Darstellung der untersalpetrigen Säure mittelst Natriumamalgam oder durch Elektrolyse immerhin zeitraubend und kostspielig ist, so habe ich lange nach einem anderen Reduktionsmittel gesucht, welches das Natrium ersetzen könnte.

In der grossen Reihe von Reduktionsmitteln, welche ich in dieser Richtung anwandte, habe ich nur eines gefunden, welches in gewünschtem Sinne wirkte und dem Zwecke entsprach; es ist dies das Eisenoxydulhydrat.

Frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat reducirt Natriumnitrat, sowie Nitritlösung sehr energisch, indem es in Eisenoxydhydrat übergeht. Die Reduktion erfolgt unter starker Erwärmung und liefert als Endprodukte: untersalpetrige Säure, Ammoniak, Stickstoff und reichliche Mengen Stickoxydul.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1509.

[2]) Journal of the Chemical Society T. 189 p. 401.

Durch Abkühlen lässt sich die Reaktion beliebig mässigen und dadurch die Zersetzung der gebildeten untersalpetrigen Säure verhindern. Dieselbe entsteht aber stets nur in kleiner Menge.

Am besten verfährt man in der Weise, dass man reinen, chlorfreien Eisenvitriol (wie er im Handel vorkommt) in Wasser löst und mit so viel dünner Kalkmilch ausfällt, dass die Reaktion neutral oder eben noch sauer ist; Ueberschuss von Kalk ist zu vermeiden.

Dem nicht zu dicken Brei von Eisenoxydulhydrat und Gyps wird eine Lösung von Natriumnitrit (1 Nitrit auf 10 Vitriol) zugesetzt und das Ganze womöglich unter Kühlung sich selbst überlassen. Unter starkem Schäumen verläuft die Reduktion in wenigen Stunden, und ist dann alles Oxydul in Oxyd verwandelt. Man colirt und presst aus und erhält aus der filtrirten Lösung nach vorsichtigem Neutralisiren mit Essigsäure[1]) durch Zusatz von Silbernitrat den Niederschlag von Nitrosylsilber, welches hierbei sofort vollständig rein niederfällt, da bei der Reduktion durch Eisenoxydul niemals, wie so leicht durch Natriumamalgam, Hydroxylamin entsteht, welches das Nitrosylsilber mit metallischem Silber verunreinigt.

Man erhält aus 1 kg Eisenvitriol und 100 gr Nitrit etwa 10 gr reines Nitrosylsilber.

Das auf diese Weise erhaltene Salz ist, wie Analyse und Reaktionen ergaben, vollständig identisch mit dem mittelst Natriumamalgam erhaltenen.

Heidelberg, 26. April 1882.

249. E. Meissl: Ueber die Veränderungen des Milchcaseïns.

[Mittheilungen aus dem Laboratorium der k. k. landw. chem. Versuchsstation in Wien.]

(Eingegangen am 19. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach einem im hiesigen Laboratorium ausgemittelten Verfahren gelingt es, die Kuhmilch unter geeigneten Bedingungen, ohne irgend welchen Zusatz, nur durch Erwärmen derart zu conserviren, dass sie sich in luftdicht verschlossenen Flaschen jahrelang hält, ohne zu gerinnen. Solche Milch rahmt zwar wie jede andere auf, das abgeschiedene Fett lässt sich aber durch Einstellen in warmes Wasser und Schütteln leicht wieder in derselben vertheilen und die Milch unterscheidet sich un-

[1]) Man kann auch das Neutralisiren ganz unterlassen und das Nitrosylsilber durch fraktionirte Fällung erhalten, da Silberoxydhydrat erst niedergeschlagen wird, wenn alles Nitrosylsilber ausgeschieden ist, welcher Moment leicht durch die Farbe des Niederschlages erkannt wird.

mittelbar nach dem Conserviren und noch etliche Wochen oder Monate danach in Farbe, Geschmack, Geruch und Reaktion wenig oder gar nicht von frisch abgekochter Eutermilch.

Auch durch die chemische Untersuchung sind nur ganz unwesentliche Differenzen nachzuweisen, wie folgende Analysen zeigen:

I. Frische, gekochte Kuhmilch.

II. Dieselbe Milch, conservirt, acht Tage alt.

	I.	II.
Geruch und Geschmack:	gut	gut
Reaktion:	amphoter	amphoter
Wasser	86.50	86.44 pCt.
Proteïn [1]) . . .	3.84	3.87 »
Fett	4.01	4.96 »
Zucker	4.98	4.94 »
Asche	0.74	0.73 »
	100.07	99.94 pCt.
Pepton-Reaktion:	schwach	schwach.

Endlich aber beginnen sich Veränderungen vorzubereiten, die sich zuerst an dem talgartigen, mitunter auch ranzigen Geschmack des an der Oberfläche abgeschiedenen Fettes bemerkbar machen. Später wird die conservirte Milch manchmal auch bitter schmeckend; die Reaktion aber bleibt immer unverändert. Nach sehr langer, für dieselbe Milch nach den einzelnen Flaschen jedoch verschiedener Zeit, ist sie auch im Aussehen total verändert, ohne aber geronnen zu sein. Mehrere seit drei Jahren im Laboratorium stehende Flaschen haben folgendes Aussehen: Das Fett ist fast vollständig an der Oberfläche gleichsam als erstarrter Rahm abgesondert, darunter steht ein trübes, schwach gelbliches Serum, und am Boden hat sich wenig pulverförmiger Niederschlag abgeschieden. Das Fett lässt sich durch Erwärmen und Schütteln leicht vertheilen, sammelt sich aber ziemlich rasch wieder oben an. Einige Flaschen Milch, die im Frühjahre 1881 conservirt wurden, machten die Reise nach Java und zurück; die eine Hälfte davon langte Ende August in ziemlich gutem Zustande zurück, die Andere zeigte das beschriebene Aussehen der bereits veränderten Milch. Das Fett war in Folge der Bewegung zu harten Ballen geformt, die Reaktion schwach sauer, der Geruch ranzig, talgartig, der Geschmack schwach bitterlich. Die chemische Untersuchung ergab, dass die Veränderungen hauptsächlich die stickstoffhaltigen Körper der Milch betreffen, während Fett und Milchzucker nur wenig oder nicht davon berührt werden. Das Fett zeigt das Verhalten des normalen Butterfettes, das ranzig oder durch langes Stehen am Licht weiss und dabei talgartig

[1]) Nach Ritthausen, J. f. pr. Chemie, Bd. 15, pag. 329, bestimmt.

schmeckend wurde. Der Schmelzpunkt ist unverändert, ebenso der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.

Zur weiteren Untersuchung der Milch wurde das Fett zuerst vollständig abgeschöpft, dann das Serum durch ein Leinwandfilter vom ausgeschiedenen Bodensatz getrennt. Der pulverförmige Niederschlag war in verdünnten Alkalien löslich, und wurde durch vorsichtigen Säurezusatz wieder gefällt, er zeigte im Allgemeinen das Verhalten des frisch gefällten Caseïns, seine Menge betrug beiläufig 0.5 pCt.

Ein Theil des Serums wurde zunächst mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit, zum dicken Syrup eingedampft und mehrmals mit 70procentigem Alkohol heiss extrahirt. Diese Extrakte lieferten nach dem Eindicken eine reichliche Krystallisation eines Zuckers, der sich nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser durch sein Rotations- und Reduktionsvermögen als unveränderter Milchzucker erwies. Die Mutterlaugen schieden gleichfalls nur Milchzucker ab, die Entdeckung von verändertem Milchzucker (Lactose) gelang mir nicht; überdies war die Menge des erhaltenen Milchzuckers so gross, dass von vornherein eine bedeutendere Umwandlung desselben ausgeschlossen war. 500 ccm Serum ergaben circa 23 g Rohmilchzucker.

Das Milchserum schied beim Kochen auch nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure nichts aus. Albumin und Caseïn waren demnach nicht mehr darin enthalten. Dagegen gab es sehr starke Peptonreaktion (Biuretreaktion). 10 ccm Serum mit Sand im Hofmeister'schen Schälchen eingedampft und mit Natronkalk verbrannt lieferten 0.052 Stickstoff = 0.52 pCt., entsprechend 3.25 pCt. Protëin. Das mit Bleiessig geklärte Serum entwickelte im Azotometer nur sehr wenig und langsam Stickstoff, nach zwei Stunden waren im Ganzen 0.056 g Stickstoff (bezogen auf 100 ccm Serum) angesammelt; es ist dies gewiss das Maximum, das in Form von Ammoniak oder Amiden anwesend sein konnte, besonders nachdem auch vorhergängiges Kochen mit verdünnter Salzsäure nichts an diesen Verhältnissen änderte. Allerdings war in allen Fällen die Stickstoffentwickelung auch nach 24 Stunden nicht beendet, dies kann aber nur durch die Einwirkung der bromigen Lauge auf die Peptone, welche sich der Fällung mit Bleiessig entziehen, bedingt sein. Mit Kupfervitriol und Kalilauge[1]) entsteht nur ein geringer Niederschlag, entsprechend 0.6 pCt. Protëin. Aus diesen Versuchen geht schon hervor, dass die Hauptmenge des Milchcaseïns in nicht eiweissartige, vorwiegend peptonähnliche Körper verwandelt wurde.

Die nähere Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen im Serum versuchte ich auf folgendem Wege: Das Serum wurde mit Bleiessig unter Vermeidung eines Ueberschusses gefällt und der Nieder-

[1]) Ritthausen a. a. O.

schlag (A) vom Filtrat (B) getrennt und separat untersucht. Der voluminöse Niederschlag (A), der ausser den Aschenbestandtheilen noch ziemlich viel stickstoffhaltige Substanz enthielt, wurde unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom PbS abfiltrirt, eingeengt, mit KHO neutralisirt und mit Gerbsäure gefällt. Der Gerbsäureniederschlag (a) und das Filtrat davon wurden beide, natürlich getrennt, mit $Ba(OH)_2$ zersetzt, filtrirt, vom $Ba(OH)_2$ mit Kohlensäure befreit und eingedampft. Das durch Gerbsäure fällbare hinterliess nach dem Klären mit einigen Tropfen Bleiessig einen bräunlichen Syrup, der sehr schön die Biuretreaktion gab, in Alkohol unlöslich war, durch Bleiessig, $Cu(OH)_2$ u. s. w. gefällt wurde, im übrigen aber sich wie Pepton verhielt. Er erwies sich demnach als ein Körper, der theils die Eiweissreaktionen (Fällung durch Bleiessig, $Cu(OH)_2$), theils die Peptonreaktionen gab, der mithin als ein zwischen diesen beiden stehender betrachtet werden kann. Seine Menge war, aus dem Stickstoffgehalt des Bleiessigfiltrates (B) zu schliessen, nicht grösser als 0.6—0.8 pCt. in 100 ccm Serum.

Das Filtrat vom Gerbsäure-Niederschlag (a) lieferte eine Krystallisation, die zumeist aus essigsauren und anorganischen Salzen bestand, die geringe Menge Mutterlauge schied nach dem Kochen mit kohlensaurem Kupferoxyd sehr wenig feine blaue Nadeln aus: Asparaginsäure?

Das Bleiessigfiltrat (B), in dem die Hauptmenge der stickstoffhaltigen Substanzen gelöst blieb, wurde zunächst mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, dann (wie früher) mit Gerbsäure und $Ba(OH)_2$ behandelt. Der Gerbsäureniederschlag (b) hinterliess, nachdem noch mit einigen Tropfen Bleiessig entfärbt wurde, einen gelblichen Syrup, der unter der Luftpumpe zu einer glasigen, stark hygroskopischen Masse eintrocknete, welche sich in 80procentigem Alkohol unter Zurücklassung eines geringfügigen Niederschlages klar löste[1]). Die alkoholische Lösung gab nach dem Verjagen des Alkohols sehr starke Biuret-Reaktion, während der kleine Rückstand, in Wasser gelöst, diese nur sehr undeutlich erkennen liess. Im Uebrigen verhielt sich der in Alkohol lösliche Körper gegen alle Reagentien wie die Peptone. Seiner Quantität nach war er der hervorragendste stickstoffhaltige Bestandtheil des Serums, indem 2—2.5 pCt. darin enthalten waren[2]).

In dem mit $Ba(OH)_2$ behandelten Filtrat vom Gerbsäureniederschlag (b) hatte sich der ganze Milchzucker angehäuft, der das weitere Arbeiten sehr erschwerte. Da ich ihn nicht durch Gährung entfernen

---

[1]) Vergl. auch Hofmeister, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 253.

[2]) Aus dem Stickstoffgehalt des Filtrates vom Gerbsäureniederschlag (b) berechnet.

wollte, verauchte ich dies auf folgende Art: Die Flüssigkeit wurde so weit eingedampft, dass sich nach längerem Stehen ein Brei von Milchzuckerkrystallen bildete, dieser wurde mit heissem ammoniakhaltigem 80procentigen Alkohol zweimal extrahirt, die Extrakte mit einem Tropfen Bleiessig entfärbt, eingeengt und mit essigsaurem Kupferoxyd gekocht, hierbei schied sich ein tiefblauer krystallinischer Niederschlag — Leucinkupfer[1]) — aus. Das Filtrat hiervon wurde mit Bleiessig und Ammoniak gefällt. Das davon ablaufende Bleiessigfiltrat, entbleit, neuerdings mit $Cu(OH)_2$ gekocht. Die tiefblaue Lösung schied nach längerer Zeit ausser etwas Kupferoxydul eine ganz geringe Menge blauer Krystalle ab — Glutaminsäure?

Tyrosin zur Abscheidung zu bringen, gelang weder im Bleiessig-Ammoniakniederschlag, noch im Filtrat davon; doch konnte es in ersterem nach Abscheidung des Bleies sowohl mit Millon's Reagens als mit Hülfe der Piria'schen Reaktion, zweifellos nachgewiesen werden.

Die in der durch sehr langes Stehen veränderten Milch aufgefundenen Bestandtheile waren demnach folgende:

1. Fett, etwas ranzig und gebleicht, sonst unverändert.
2. Milchzucker, unverändert, 4—5 pCt.
3. Ein Körper, der sich wie frisch gefälltes Casein verhält: 0.5 pCt.
4. Ein in seinem Verhalten zwischen Eiweiss und Pepton stehender Körper 0.6—0.8 pCt.
5. Ein die Eigenschaften des Peptons zeigender Körper: 2 bis 2.5 pCt.

6, 7, 8. Leucin, Tyrosin, Ammoniak: sehr geringe Mengen.

9, 10. Asparaginsäure? Glutaminsäure? Spuren.

Noch sei erwähnt, dass sich in der untersuchten Milch trotz sorgfältigsten Suchens mit dem Mikroskop keine organisirten Fermente auffinden liessen (was übrigens von vorn herein in Anbetracht des Conservirungsverfahrens und des Flaschenverschlusses nicht zu erwarten war), die Veränderungen konnten also nicht das Produkt einer Fermentwirkung und nach dem Eingangs Erwähnten auch nicht durch die Conservirung bedingt sein. Die Ursache der Veränderungen scheint vielmehr im langdauernden gegenseitigen Aufeinanderwirken der einzelnen Milchbestandtheile zu liegen.

Ein ähnliches Verhalten, wie diese conservirte Milch, zeigt auch frische Milch, wenn man sie durch 2—3 Wochen constant auf eine Temperatur von etwa 60° erhitzt, auch diese wird bitter schmeckend

---

[1]) Neben etwas Kupferoxydul, das sich aber leicht durch Essigsäure entfernen liess.

und verliert die Fähigkeit, mit Säuren zu coaguliren[1]). Näher untersucht wurde diese noch nicht, ich behalte mir aber vor, es gelegentlich zu thun, ebenso, wie die Natur der obigen beiden peptonartigen Körper zu erforschen, namentlich in der Richtung, ob dieselben, wie zu vermuthen, bestimmte chemische Individuen sind oder nicht.

Auf ganz analoge Weise untersuchte ich vor Kurzem alten Magerkäse (Olmützer Quargeln) und fand darin dieselben Körper wie oben, wenn auch in anderer Vertheilung. Das wässerige Extrakt reagirte stark alkalisch und hielt ziemlich viel Caseïn in Lösung. Nach der Abscheidung desselben mit Essigsäure verhielt sich dann das Extrakt ganz ähnlich dem erwähnten Milchserum. Nur waren hier einerseits die Mengen des durch Bleiessig nicht fällbaren Peptons vermindert, andererseits der durch Bleiessig fällbare Eiweiskörper und namentlich die krystallinischen Eiweisszersetzungsprodukte bedeutend vermehrt.

Durch die langandauernde gegenseitige Aufeinanderwirkung der einzelnen Milchbestandtheile, also durch die am wenigsten energische Reaktion, wird das Caseïn zum grössten Theil in Peptone und nur zum geringsten in die krystallinischen Zersetzungsprodukte übergeführt; durch die Fäulniss, die energischere Reaktion, werden schon bedeutend weniger Peptone und viel mehr krystallinische Zersetzungsprodukte gebildet, während Hlasiwetz und Habermann[2]) durch die relativ energischste Reaktion blos mehr die krystallinischen Produkte erhielten. Es ist möglich, dass sich die beiden peptonartigen Körper, welche in der zersetzten Milch und im faulen Käse aufgefunden wurden, bei genauerer Untersuchung als Gruppen und nicht als Individuen entpuppen und damit die Zwischenstufen zwischen den beiden Enden Caseïn und krystallinische Zersetzungsprodukte vermehrt werden.

Wien, im Mai 1882.

---

250. Jean Krutwig: Ueber das bleiigsaure Silbersalz und die quantitative Bestimmung des Silbers in Bleierzen.

(Eingegangen am 20. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ich hatte bereits die quantitative Bestimmung des gelben Niederschlags, den man durch Einwirkung von Natronlauge auf die Lösung eines Gemisches von Blei- und Silbersalz erhält, durchgeführt, als mir bekannt wurde, dass schon im Jahre 1837 Wöhler[3]) eine kurze

---

[1]) Ohne in Fäulniss überzugehen.
[2]) Ann. Chem. Pharm., 169, 150.
[3]) Poggendorf's Annalen 41.

Notiz über denselben Gegenstand veröffentlicht hat. Da meine Resultate nicht ganz mit den Wöhler'schen übereinstimmen, fühle ich mich gezwungen, meine Darstellung des gelben Körpers, sowie die Ausführung meiner Analyse eingehender mitzutheilen.

Ich stellte mir eine alkalische Bleilösung dar, durch Behandlung einer Bleinitratlösung mit einem Ueberschuss von Kalilauge. Zu dieser Lösung, welche ungefähr 50 g Blei enthielt, fügte ich circa 10 g Silbernitrat tropfenweise hinzu. Der Niederschlag setzte sich rasch zu Boden. Die überstehende Flüssigkeit wurde decantirt, der Niederschlag auf dem Filter mit heisser Kalilauge behandelt, um das überschüssige Bleihydrat zu entfernen; nachher wurde mit heissem Wasser ausgewaschen. Ich trocknete die Substanz, welche sich am Lichte sehr schnell schwärzt, auf einem porösen Thonteller und liess sie einige Wochen unter dem Exsiccator stehen.

Zur Analyse wurde folgender Weg eingeschlagen: Die gelbe Verbindung wurde in Salpetersäure aufgelöst, das Blei als schwefelsaures Blei gefällt und als solches gewogen; das Silber wurde als Chlorsilber bestimmt.

Ein qualitativer Versuch ergab, dass die Substanz nebenbei Wasser enthielt.

Das Resultat der Analyse ergab folgende Procentzahlen:

Silber	44.17 pCt.
Blei	41.65 »
Wasser	7.91 »
Sauerstoff (Differenz) . . .	6.27 »

Diese Zahlen entsprechen der Formel: $PbO_2Ag_2 + 2H_2O$, welche folgende Procentzahlen verlangt:

Silber	44.09 pCt.
Blei	42.14 »
Wasser	7.35 »
Sauerstoff	6.42 »

Die Verbindung kann als ein Salz betrachtet werden, in welchem das Bleihydrat die Rolle einer Säure spielt. Die Auflösung von $Pb(OH)_2$ in Kalilauge wäre also die eines Salzes, dem die Formel $Pb\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}$ zukommt. Durch Einwirkung von Silbernitrat findet einfach eine doppelte Umsetzung nach folgender Gleichung statt:

$$Pb\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix} + 2NO_3Ag = PbO_2Ag_2 + 2NO_3K.$$

Wöhler gab dem Körper seinen Analysen nach, die Formel $2PbO.Ag_2O$ und betrachtet ihn als eine proportionirte Verbindung von Silberoxyd und Bleioxyd. Ich glaube die Verbindung $PbO_2Ag_2 + 2H_2O$ »Silberplumbit oder bleiigsaures Silber« nennen zu dürfen, da man der Substanz, welche durch Einwirkung von concentrirter

Kalilauge auf Bleihyperoxyd entsteht und die der Formel $PbO_3K_2 + 3H_2O$ entspricht, schon den Namen »Kaliumplumbat oder bleisaures Kalium« gegeben hat.

Die anderen Eigenschaften, physikalische, sowie chemische, stimmen mit denen von Wöhler beobachteten überein.

Es sei mir erlaubt einen negativen Versuch, den ich mit Herrn Professor Spring angestellt habe, zu erwähnen. Wir versuchten durch Einwirkung eines Druckes von 7500 Atmosphären auf ein proportionirtes Gemisch von einem Molekül $Pb(OH)_2$ und einem Molekül Ag_2O den gelben Körper zu erhalten, in der Hoffnung, dass eine Umsetzung nach der Gleichung $Pb(OH)_2 + Ag_2O = PbO_2Ag_2 + H_2O$ stattfinden würde. Der durch den Druck erhaltene Block liess keine Zersetzung merken. Das Nichtgelingen des Versuches hat wohl darin seinen Grund, dass dem Körper eine andere Formel, wie die nach der oben geschriebenen Gleichung zukommt oder vielleicht auch, nach der Spring'schen Erläuterung, weil die zu bildende Substanz ein niedrigeres specifisches Gewicht besitzt, als die specifischen Gewichte ihrer Componenten.

Ich spreche Herrn Professor Spring für die Freundlichkeit, mit welcher er diesen Versuch *angestellt hat, meinen besten Dank aus.*

Nach meiner letzten Mittheilung in diesen Berichten war es mir gelungen Spuren Silber in den Bleierzen auf nassem Wege qualitativ nachzuweisen. Ich habe meine Versuche quantitativ angestellt und bin zu günstigen Resultaten gelangt.

Das durch Aufschliessung mit Borax, Weinstein und Soda erhaltene Blei wird in Salpetersäure aufgelöst. Man fügt zu dieser Lösung einen Ueberschuss von Natronlauge, lässt absitzen, decantirt die überstehende Flüssigkeit, filtrirt den gelbbraunen Niederschlag und wäscht ihn mit heissem Wasser aus. Der Niederschlag wird alsdann in Salpetersäure aufgelöst und das Silber als Chlorsilber gefällt. Man wäscht das Chlorsilber mit heissem Wasser aus, um es von Bleichlorid vollständig zu befreien. Das Silber kann als Chlorsilber gewogen werden oder man löst es in Ammoniak auf und elektrolysirt es in cyankalischer Lösung.

Ich fand in einem Bleierz, welches durch Cupellation im Durchschnitt 0.0120 g Silber gab: 0.0130 und 0.0138 Silber durch oben erwähnte Methode.

Um die Schärfe der Methode zu ermitteln, stellte ich mir eine titrirte Lösung von Bleinitrat dar, welche auf 500 ccm 150 g Blei enthielt und eine titrirte Lösung von Silbernitrat, die auf 0.0010 g Silber pro Cubikcentimeter gestellt wurde. Zu meinen Versuchen gebrauchte ich eine *constante Menge* Blei 15 g und liess zu der alkalischen Lösung derselben:

0.0010 g
0.0100 »
0.0400 »
0.1000 »

Silbernitrat hinzutropfen.

Bei Gegenwart von 0.0010 g Silber ist die Methode nicht anwendbar; dagegen kann man sie bei Gegenwart eines Centigramms Silber schon benutzen.

Als Beleganalysen erwähne ich folgende:

	Angewandt	Gefunden
Silber:	0.0100 g	0.0098 g
»	0.0400 »	0.0410 »
»	0.1000 »	0.1005 »

Das Silber war, wie oben bemerkt, als Chlorsilber bestimmt.

Bei silberarmen Bleierzen muss also eine grössere Quantität Blei in Lösung gebracht werden, um auf jenem Wege das Silber quantitativ nachweisen zu können.

Zum Schluss erlaube ich mir noch einige Bemerkungen über die Elektrolyse des Silbers mitzutheilen.

Das Silber lässt sich nach Luckow[1]) in einer ammon- oder kohlensauren Ammonlösung elektrolysiren. Luckow's Versuche, welche nur qualitativ sind, habe ich quantitativ wiederholt, indem ich ammoniakalische Silberlösungen, bei Gegenwart von Ammonsulfat, elektrolysirt habe.

Zur Entwickelung des elektrischen Stromes bediene ich mich einer Clamond'schen Thermosäule. Dieselbe ist vom Mechaniker Koch aus Eisleben verfertigt und giebt bei voller Stromstärke circa 500 ccm Knallgas pro Stunde. Bei der Elektrolyse des Silbers darf man anfangs keinen starken Strom gebrauchen, höchstens 150 ccm. Knallgas pro Stunde, da sich sonst das Silber nicht fest an der negativen Platinelektrode (Platinschale) absetzt. Nach einer halben Stunde kann man den Strom verstärken, indem man ihn auf 300 ccm bringt. Nach zwei Stunden ist gewöhnlich die Elektrolyse von 0.1 g Silber beendigt.

Man wäscht mit heissem Wasser aus, indem man das Wasser langsam in die Schale giesst und auf dem Wasserbade erwärmt, damit sich kein Silber von der Platinschale absondert.

Man findet auf diesem Wege gute Resultate. Aus meinen sämmtlichen Versuchen ergab sich gewöhnlich 0.2 bis 0.6 pCt. Silber zu viel. Die Methode hat den Vortheil, den unangenehmen Gebrauch von Cyankalium zu vermeiden.

Laboratorium der Bergschule Lüttich.

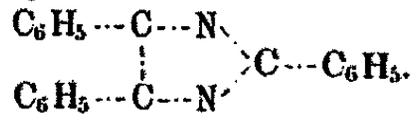
---

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie, 19. Heft, I.

251. Francis R. Japp und H. H. Robinson: Constitution des Lophins und des Amarins.

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

Emil Fischer und H. Troschke[1]) stellen auf Grund von ihnen aufgefundener Reaktionen folgende, theilweise noch unentwickelte Strukturformel des Lophins auf:

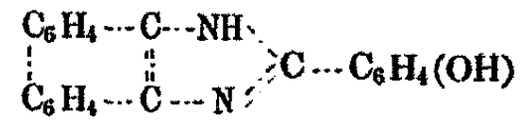


In dieser Verbindung nehmen sie die Existenz einer »aus 3 Kohlenstoff-, 2 Stickstoff- und 1 Wasserstoffatomen bestehende Seitengruppe« an. Sie fügen hinzu:

»Ueber die Stellung des letzten Wasserstoffatoms und über die weiteren Bindungsverhältnisse in diesem Ringe gestatten die bis jetzt erhaltenen experimentellen Resultate kein sicheres Urtheil. Jedenfalls bleiben in demselben vier freie Affinitäten resp. zwei doppelte Bindungen, welche die leichte Addition von Brom ungezwungen erklären würden.«

»In dem Amarin scheint ein ähnlicher Kern mit zwei Wasserstoffatomen mehr enthalten zu sein.«

In der letzten Zeit haben Streatfeild und der Eine von uns[2]) Verbindungen von der Formel



beschrieben, welche durch Einwirkung aromatischer Oxyaldehyde (ortho und para) auf Phenanthrenchinon bei Gegenwart von Ammoniak erhalten wurden. Diese Formel hat mit der obigen Lophinformel eine unverkennbare Aehnlichkeit. Denkt man sich Letztere nach demselben Schema des mittleren Ringes entwickelt, so erhält man für Lophin die Formel



Abgesehen von der Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in der Phenanthrenverbindung unterscheiden sich die beiden Verbindungen nur dadurch, dass die eine ein Phenanthrenderivat, die andere dagegen ein Stilbenderivat ist.

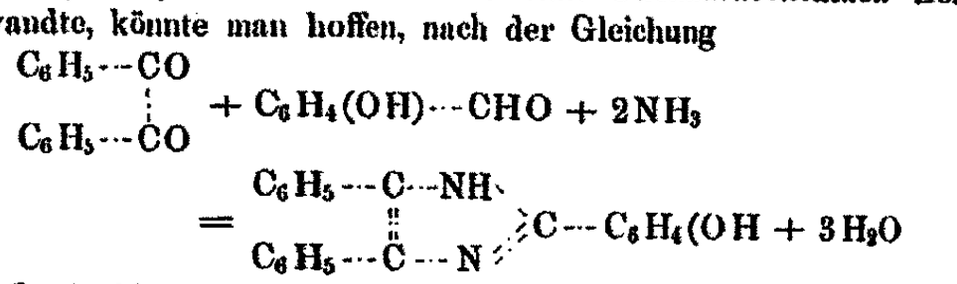
Um die Richtigkeit dieser Anschauung durch den Versuch zu prüfen, schien ein einfacher Weg geboten. Indem man in der Reaktion

---

[1]) Diese Berichte XIII, 711.

[2]) Chem. societ. 1882, Transactions 149.

mit Oxyaldehyden und Ammoniak statt Phenanthrenchinon Benzyl anwandte, könnte man hoffen, nach der Gleichung



ein Oxylophin zu erhalten. Daraus würde man dann durch Ersetzen der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff Lophin selbst gewinnen.

Obige Reaktion ist der entsprechenden Reaktion mit Phenanthrenchinon vollständig nachgebildet.

Die oben ausgesprochenen Vermuthungen haben sich bis ins Kleinste bestätigt.

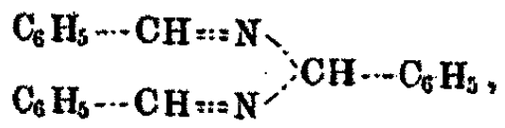
Wir wählten als Oxyaldehyd Paraoxybenzaldehyd, da sich das Paraoxyderivat aus Phenanthrenchinon leichter mit Zinkstaub reduciren lässt, als die Orthoverbindung.

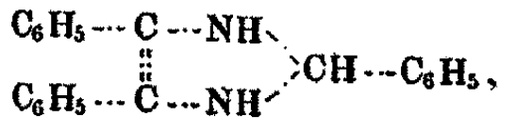
Gleiche Moleküle Benzyl und Paraoxybenzaldehyd mit einem Ueberschuss von concentrirtem, wässrigen Ammoniak unter Druck erhitzt lieferten scheinbar quantitativ eine Verbindung von der erwünschten Zusammensetzung $C_{21}H_{16}N_2O$. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in büschelförmig gruppirten, bei 254—255°, nach dem Wiedererstarren aber bei 258—259° schmelzenden Nadeln, welche nach dem Trocknen undurchsichtig werden. Die Verbindung löst sich leicht in heisser verdünnter Natronlösung und aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Natronsalz in feinen, verfilzten Nadeln aus. Das Acetylderivat, $C_{21}H_{15}(C_2H_3O)N_2O$, wurde auch dargestellt. Es ähnelt in der äusseren Form der ursprünglichen Verbindung, die Krystallnadeln haben aber einen schwachen Atlasglanz und schmelzen bei 229°.

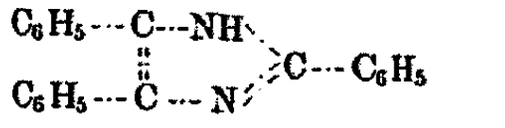
Destillirt man die Verbindung $C_{21}H_{16}N_2O$, welche wir Paraoxylophin nennen wollen, mit Zinkstaub, so erhält man Lophin. In den von uns ausgeführten Operationen war dasselbe nur mit einer geringen Spur einer öligen Substanz verunreinigt. Das Destillationsprodukt wurde mit Aether gewaschen, wobei das Lophin rein weiss zurückblieb und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es wurde so in den bei 267—270° schmelzenden Nadeln des Lophins, welche den charakteristischen, caffeïnähnlichen Glanz besassen, erhalten.

Die Zusammensetzung sämmtlicher hier aufgezählten Produkte ist durch die Analyse controlirt worden.

Nimmt man als Ausgangspunkt für die theoretische Betrachtung die gewöhnlich als feststehend geltende Constitutionsformel des Hydrobenzamids, so wird das Verhältniss dieser Verbindung zu Amarin und Lophin durch die drei Formeln:

Hydrobenzamid, 

Amarin, 

Lophin, 

veranschaulicht. Diese Amarinformel erklärt die Entstehung eines Diäthylamarin (Borodine[1]) und die Bildung von Lophin aus Amarin durch Entfernung zweier Wasserstoffatome (E. Fischer und Troschke[2]).

Nach obiger Auffassung gehört Lophin zu den Anhydrobasen Hübner's, unterscheidet sich aber von diesen dadurch, dass die beiden Stickstoffatome nicht an einem Benzolkern hängen. Nach der Hübner'schen Benennungsweise wäre Lophin also Anhydrobenzoyldiamidostilben.

Lophin ist, wie die Anhydrobasen, einsäurig. Auch dem Diäthyllophiniumjodid Kühn's[3]) entspricht das Diäthylanhydrobenzoyldiamidobenzoljodid Hübner's[4]).

Wir möchten uns die durch obige Reaktionen ermöglichte Darstellung lophinartiger Verbindungen vorbehalten.

Ausführlichere Details dieser Untersuchung sind der hiesigen Chemical Society vorgelegt.

London, Mai 1882.

---

252. Robert Schiff: Beziehungen der Molekularvolumina zur Atomverkettung.

(Eingegangen am 28. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten beschrieb ich eine Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte und sprach hierbei die Absicht aus, mittelst dieser Methode eine eingehende Untersuchung der Molekularvolumina zu unternehmen. Mittlerweile habe ich ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial gesammelt, welches jedoch viel zu ausgedehnt ist, um in dem engen, von den »Berichten« geduldeten Raume, entwickelt und beleuchtet werden zu

[1]) Ann. Chem. Pharm. 90, 78.
[2]) Diese Berichte XIII, 707.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 122, 327.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 210, 360.

können. In nächster Zeit werde ich die erste darauf bezügliche Abhandlung an die Redaktion der »Annalen« senden, da ich aber nicht wissen kann, wann dieselbe zur Publikation kommen wird, so sei es mir erlaubt hier in der gedrängtesten Form einen Abriss der erzielten Resultate zu geben, um damit das in Angriff genommene Arbeitsfeld mir zu sichern.

Leider kann ich hier keine Zahlen als Belege angeben, da dies zu weit führen würde und man dieselben doch später ausführlich zusammengestellt finden wird. Es genüge die Erklärung, dass alle hier ausgesprochenen Resultate sich auf ziemlich reichhaltige Reihen gut mit einander harmonirender Versuchsergebnisse stützen. Auf die Reinheit der angewandten Substanzen wurde die grösste Sorgfalt verwendet, von allen wurde zur besseren Sicherstellung die Dampfdichte bestimmt.

Was die Methode an sich betrifft, so muss ich hervorheben, dass dieselbe, in ihrer Einfachheit, einer ganz erstaunlichen Genauigkeit fähig ist. Die erzielten Resultate stimmen stets auf's genauste mit denen der dilatometrischen Arbeiten von Thorpe, Kopp, Pierre, Pisati und Paternò u. s. w. überein, wo diese Forscher und ich mit derselben Verbindung uns beschäftigten.

Schon seit längerer Zeit vermuthete Buff, das Atomvolum des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen sei variabel, besonders in den Fällen verschiedener Inanspruchnahme der Valenz; aber da er seine Resultate mit den Kopp'schen Constanten verglich, so war es ihm unmöglich irgend ein positives Resultat zu erzielen. Um ein solches zu erreichen muss man von den, von Kopp gegebenen Werthen $C = 11$, $H = 5.5$ u. s. w. gänzlich abstrahiren, denn dieselben sind eben weiter nichts als Durchschnittszahlen, welche aus einer grossen Anzahl von Beobachtungen entnommen sind. Da aber die untersuchten Substanzen sowohl normale, als sekundäre als auch ungesättigte Kohlenstoffketten enthielten, so mussten die erzielten Durchschnittszahlen auf alle Substanzen in ziemlich weiten Grenzen ohngefähr, — auf sehr wenige aber genau passen. Als Beleg hierfür erwähne ich, dass unter mehr als funfzig mir eben vorliegenden Bestimmungen von Molekularvolumina sich nur 4 Fälle finden, in denen die Differenz zwischen dem gefundenen Werthe und dem berechneten nur eine Einheit oder weniger des Molekularvolums beträgt; bisweilen steigen aber die Differenzen auf 7, 8, 11, 15 Einheiten.

Aus diesen Gründen habe ich also jene empirischen Werthe nicht benutzt und mich blos mit der Vergleichung der Volumina vergleichbarer Substanzen beschäftigt. Ich führe hier einfach einige Ergebnisse dieser Arbeit an. Das Atomvolum des Kohlenstoffs ist veränderlich und zwar wird es sowohl durch Aenderung der Atomverkettung bei

gleicher Valenzbeanspruchung, als auch durch lückenhafte Aneinanderreihung (sog. Doppelbindung) afficirt.

Die hier mitgetheilten Resultate beziehen sich hauptsächlich auf Kohlenwasserstoffe.

In der Fettreihe hat beim Siedepunkte:

die normale Verbindung, bei höherem Siedepunkte, geringere Dichte und grösseres Molekularvolum;

die sekundäre Verbindung, bei niederem Siedepunkte, grössere Dichte und kleineres Molekularvolum.

In der aromatischen Reihe hingegen hat beim Siedepunkte:

die normale[1]) Verbindung bei niederem Siedepunkte, grössere Dichte und kleineres Molekularvolum;

die sekundäre Verbindung bei höherem Siedepunkte, geringere Dichte und grösseres Molekularvolum.

Daraus folgt, dass in diesen beiden Reihen die normalen Substanzen der einen, mit den sekundären der anderen, und umgekehrt, eher vergleichbar sind.

Beobachtet man diese Regel, so findet man, dass zwei vergleichbare Substanzen, von welchem die erste 2 Atome Kohlenstoff mehr als die zweite, und diese 4 Atome Wasserstoff weniger als die erste enthält, genau gleiches Molekularvolum haben.

So finde ich z. B.:

Hexan, normal .	$C_6 H_{14}$	= 139.7
Metaxylol	$C_8 H_{10}$	= 139.7
Hexan, sekundär	$C_6 H_{14}$	= 138.7
Aethylbenzol . .	$C_8 H_{10}$	= 138.9
Heptan, normal .	$C_7 H_{16}$	= 162.5
Mesitylen . . .	$C_9 H_{12}$	= 162.4
Heptan, sekundär	$C_7 H_{16}$	= 161.9 (Aethylamyl)
Aethyltoluol . .	$C_9 H_{12}$	= 161.9
Diisobutyl . . .	$C_8 H_{18}$	= 184.46
Cymol	$C_{10} H_{14}$	= 184.46

[1]) Ich nenne von zwei oder mehreren isomeren, aromatischen Kohlenwasserstoffen die mit einer einzigen Kohlenstoffseitenkette normal, die mit mehreren kleineren Seitenketten sekundär.

Also Propyl- und Isopropylbenzol heissen normal;
Mesitylen, Aethyltoluol, Pseudocumol sekundär.

Wie also schon Kopp vermuthete, ist 2C = 4H, jedoch genau nur bei Vergleichung vergleichbarer Verbindungen.

Vergleicht man eine Reihe gesättigter Verbindungen, welche eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome und wechselnde Anzahl Wasserstoffatome enthalten, so findet man, dass der, wie es scheint, stetige Werth des Wasserstoffatoms gleich 5.6 ist.

Zur Bestimmung der Volumdifferenz, welche eine oder mehrere sogenannte Doppelbindungen mit sich führen, kann man nach zwei verschiedenen Wegen vorgehen. Auf beiden Wegen jedoch erhält man genau dieselben Werthe.

I. Durch Vergleich von 2 gesättigten und einer ungesättigten Verbindung, die alle drei eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome und verschiedene Anzahl Wasserstoffatome enthalten; jedoch so, dass die Anzahl Wasserstoffatome der ungesättigten Verbindung irgendwie intermediär zwischen der Anzahl der gleichen Atome der beiden anderen Substanzen sei.

II. Durch Vergleich einer gesättigten und einer ungesättigten Verbindung, welche sich nur durch den Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen von ersterer unterscheidet. Hierbei wird alsdann der für ein Wasserstoffatom gefundene Werth 5.6 benutzt. Zum Beispiel:

Nach I:

durch Vergleich von Diisobutyl, C_8H_{18}, Caprylen, C_8H_{16} und Aethylbenzol, C_8H_{10} ergiebt sich: Werth der Lücke = 4.07;

durch Vergleich von Hexan, normal, C_6H_{14}, Diallyl, C_6H_{10} und Benzol, C_6H_6 ergiebt sich: Werth der beiden Lücken = 8.07; Werth jeder Lücke = 4.03.

Nach II:

durch Vergleich von Pentan, sekundär, C_5H_{12} und Valerylen, C_5H_8 ergiebt sich: Werth der zwei Lücken = 8.03; Werth jeder Lücke = 4.01;

durch Vergleich von Allylalkohol und Propylalkohol, normal: Werth der Lücke = 4.10;

durch Vergleich von Propylacetat und Allylacetat: Werth der Lücke = 3.96;

durch Vergleich von Pentan, sekundär und Amylen: Werth der Lücke = 3.98;

durch Vergleich von Allyl und Propylchlorür: Werth der Lücke = 4.00.

Diese Beispiele genügen, um zu zeigen, dass jede sogenannte Doppelbindung oder, wie ich vorziehe zu sagen, jede Lücke das Volum um 4 Einheiten erhöht.

Es spricht dies sehr wenig zu Gunsten der Doppelbindungen, vielmehr drängt es zur Annahme loserer Bindungen, wie dieselben von Hrn. Brühl in seinen mustergültigen Arbeiten befürsprucht werden. Ich schlage vor dieselben einfach »Lücken« zu nennen.

Meine Resultate eröffnen ausserdem, wie mir scheint, sehr interessante Gesichtspunkte zur Beurtheilung der Frage nach der Constitution des Benzolrings, jedoch verschiebe ich einstweilen deren Discussion.

Modena. April 1882.

---

253. H. E. Roscoe: Ueber einige im Samarskit vorkommende Erdmetalle.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Jahre 1878[1]) kündigte Delafontaine die wahrscheinliche Existenz eines neuen, im Samarskit von Mitchell County, North Carolina, vorkommenden Metalls an. Kurze Zeit nachher bestätigte er[2]) diese Entdeckung und nannte das neue Metall Philippium. Er gab das Atomgewicht zu 123 bis 126 an, und beschrieb[3]) einige von seinen Salzen. Das charakteristischste von diesen Salzen ist das lösliche Formiat, welches sich in gut ausgebildeten rhombischen Krystallen aus seiner Lösung abscheidet. Die Bildung des gut krystallisirenden Formiats ist, neben dem constanten Atomgewicht, die einzige Eigenschaft, wodurch sich das Philippium nach Delafontaine von Terbium, Yttrium, oder einem Gemisch der letzteren zwei Erdmetalle, welche neben Philippium im Samarskit enthalten sind, unterscheiden soll; denn das Terbiumformiat bildet ein schwerlösliches weisses Pulver, während das entsprechende Yttriumsalz bei Weitem löslicher ist und gewöhnlich nur als zerfliessliche Masse erhalten wird.

Obwohl nun unter Benutzung der verschiedenen Löslichkeit der Formiate die erwähnten drei Metalle sich noch am besten trennen lassen, so sind doch die dabei erhaltenen Resultate nicht immer ganz befriedigend, was Delafontaine selbst, wie folgt, hervorgehoben hat (Compt. ren. 87, 560): »On n'a encore aucun moyen de reconnaitre si la philippine est complètement débarassée d'yttria, quoiqu' il soit facile de réduire beaucoup la proportion de cette dernière«. Die auf die verschiedene Löslichkeit der Doppelsulfate in einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfat begründete Methode lässt sich zu der Tren-

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (5) 14, 230.
[2]) Compt. rend. 87, 559.
[3]) Archives Genève (5) 3. März 1880.

nung von nahe verwandten Erden nicht gut verwenden. Was Bunsen's Trennungsverfahren, welches auf die ungleiche Beständigkeit der Nitrate bei höheren Temperaturen begründet ist, anbelangt, so hat Marignac nachgewiesen, dass es sich zur Trennung der Samarskit-Erden (Yttererde und Terbinerde) nicht so gut verwenden lässt, wie zur Trennung der Gadolinit-Erden (Yttererde und Erbinerde).

In der vorliegenden Untersuchung diente zur Darstellung der Erden aus dem Mineral und ihrer Trennung das folgende Verfahren: Etwa 1500 g des gepulverten Minerals werden, in Portionen von je 100 g, in einer Platinschale mit ¼ Liter käuflicher, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Flussäure behandelt. Nachdem das, die Zersetzung begleitende Aufschäumen aufgehört hatte, wurde das Ganze in's Kochen versetzt, und nach allmählichem Hinzufügen von 100 g des Minerals die überschüssige Flussäure durch Erhitzen so weit als möglich entfernt. Die Niob- und Tantal-Verbindungen enthaltende Lösung wurde von dem grünlichen Niederschlag durch Decantiren getrennt, der letztere zunächst gut gewaschen und nach Trocknen mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure eingedampft. Nach Auflösen der Sulfate in Wasser wurde das Uran durch Versetzen der kochenden Lösung mit Salpetersäure oxydirt, und aus der Lösung die Erden durch Ammoniumoxalat gefällt. Die durch Glühen der Oxalate erhaltenen Oxyde wurden zunächst in Nitrate verwandelt, und diese zur Zersetzung des Thoriumsalzes und Spuren von Eisensalzen zum Schmelzen erhitzt. Aus dem wässerigen Auszuge des Rückstandes wurde nach Filtriren ein Theil der Erden durch Kaliumsulfat niedergeschlagen. Die sowohl im Niederschlag als auch in der Lösung enthaltenen Erden wurden in neutrale Sulfate verwandelt, und diese durch eine Reihe von fractionirten Fällungen nach Marignac in zwei Portionen zerlegt. Eine Portion gab ein in dreissig Theilen einer kalt gesättigten Auflösung von Kaliumsulfat lösliches Sulfat, der andere Theil enthielt ein in mehr als 200 Theilen derselben Lösung lösliches Sulfat, aus welchem ein Oxyd von brauner Farbe erhalten wurde. Der erste Theil der Oxyde sollte aus den Oxyden von Philippium, Yttrium, Terbium und Spuren von Erbium bestehen; sein Gewicht betrug ungefähr 60 g. Die Trennung der in dieser Portion enthaltenen Erden von einander bildet den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

Zu diesem Zwecke wurden die Oxyde in die Formiate umgewandelt, und dieselben einer langen, systematischen Reihe von fractionirten Fällungen unterworfen. Dies wurde zunächst durch Erschöpfen der trockenen und feingepulverten Formiate mit heissem Wasser, und nachherige theilweise Fällung der wässerigen Lösung durch Zusatz von Alkohol erreicht. Der ersten Methode wurden Erden unterworfen, deren Atomgewichte dem des Yttriums (Y = 89.5) nahe kommen,

das zweite Verfahren diente zur Trennung solcher Erden, deren Atomgewichte sich mehr demjenigen von Terbium (Tb = 147) näherten.

Diese Methode der fraktionirten Behandlung der Formiate wurde mit den 60 g der Oxyde sehr oft wiederholt, wobei die pulverisirte Masse mit kleinen Mengen heissen Wassers extrahirt, und jeder Auszug nach dem Eindampfen zur Trockne analysirt wurde. Die bei diesem Eindampfen erhaltenen Rückstände wurden in derselben Weise behandelt, und die Antheile der verschiedenen Auszüge, welche annähernd dieselbe Zusammensetzung besassen, vereinigt, das Gemisch wiederum wie oben behandelt, und dieser Process der Fraktionirung so weit wie möglich getrieben.

Aus der folgenden, das bei den früheren Processen angewandte Verfahren veranschaulichenden Tabelle wird dasselbe wohl verständlich sein:

Verfahren A.

	Gewicht der Oxyde in Grammen	Procente des Oxyds im Formiat	
Fraktion 1:	3.41	61.1	
» 2:	7.10	58.2	vereinigt und
» 3:	7.44	57.1	in B angewandt.
» 4:	6.05	54.1	
» 5:	8.67	52.9	
» 6:	4.00	52.4	vereinigt und
» 7:	9.33	51.6	in C angewandt.
Summe:	46.00		

Verfahren B.

	Gewicht der Oxyde in Grammen	Procente des Oxyds im Formiat
Fraktion 1:	6.32	54.2
» 2:	4.69	56.6
» 3:	3.60	61.2
Summe:	14.61	

Verfahren C.

	Gewicht der Oxyde in Grammen	Procente des Oxyds im Formiat
Fraktion 1:	7.07	50.9
» 2:	12.59	53.9
» 3:	2.00	59.5
Summe:	21.66.	

Von diesen Fraktionen wurden die folgenden entweder einzeln oder gemischt der weiteren Behandlung unterworfen:

	Gramm	
$A_1 + B_3 =$	7.01	(angewandt im Verfahren D)
$A_4 + B_1 + C_2 =$	24.96	(» » » E)
$B_2 =$	4.69	(» » » F)
$C_1 =$	7.07	(» » » G).

Durch eine systematische Wiederholung dieser Processe wurde die Trennung in eine grosse Anzahl Fraktionen erzielt, von denen die eine am reichsten an Terbinerde war; die zweite intermediäre Fraktion enthielt am meisten der sogenannten Philipperde, und die letzte bestand beinahe nur aus Yttererde.

Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass bei diesen Versuchen die Bestimmung des Atomgewichts der einzelnen Gemische der Oxyde von der grössten Bedeutung ist, da sich nur dadurch ein Urtheil über den Vorgang der Reinigung gewinnen lässt. Aus einer langen Reihe von Versuchen geht hervor, dass die auf das Glühen der Formiate begründeten Atomgewichtsbestimmungen zu einem noch weniger befriedigenden Resultat führten, als dies schon früher von Marignac[1]) hervorgehoben wurde, so dass an deren Stelle die gewöhnliche, auf Ueberführung der Oxyde in Sulfate beruhende Methode adoptirt wurde. Dies geschah aus dem Grunde, weil es unmöglich war, Formiate von constanter Zusammensetzung zu erhalten, selbst unter Einhalten der nämlichen Bedingungen bei ihrer Darstellung, und ferner, weil beim Behandeln mit kleinen Mengen heissen Wassers das rückständige Formiat theilweise in das basische Salz übergeht.

Die intermediäre, obenerwähnte Fratkion der Oxyde im Gewichte von 8.83 g, deren Atomgewicht bei dem Umwandeln in Sulfat sich zu 121 ergeben hatte, wurde zunächst durch partielle Fällung der Formiatlösung mit Alkohol wiederholt fraktionirt, indem man das Atomgewicht jeder Fraktion ermittelte. Von den so erhaltenen Fraktionen gaben jene, welche das schwerlösliche Formiat enthielten, und deren Gewicht 0.98 g betrug, das Atomgewicht 130—145. Die mittleren Portionen, bestehend aus drei Fraktionen im Gewicht von 5.32 g, ergaben ein Atomgewicht von 121.8—123. Die aus drei Fraktionen bestehenden, am meisten löslichen Antheile im Gewicht von 1.4 g lieferten endlich ein Atomgewicht von 107—117.

Der intermediäre Antheil, dessen Gewicht 5.32 g betrug, wurde einer Wiederholung des Verfahrens unterworfen, und so wurden durch fraktionirte Fällung vier Antheile des Oxyds erhalten. No. 1 im Gewicht von 0.9 g besass ein Atomgewicht von 132; No. 2 = 2.96 g hatte ein Atomgewicht von 123; No. 3 wog 1.07 g und das Atomgewicht war 114.7; endlich No. 4 war 0.4 g und hatte ein Atomgewicht von 111.9.

---

[1]) Archiv. Gen. III, No. 5, S. 11, 13.

Daraus ist ersichtlich, dass alle Versuche, ein Formiat von constantem Atomgewicht von 121—123 zu erhalten, erfolglos waren, da ein Material, welches die entsprechende Zusammensetzung besass, keineswegs eine homogene Reihe von Fraktionen lieferte, sondern zu Produkten führte, deren Atomgewichte weit von einander abwichen.

Dieses Resultat stimmt mit dem von Marignac[1]) erhaltenen überein, der bei Untersuchung von beständige Nitrate liefernden Samarskitoxyden, in Bezug auf diese Trennungsmethode sagte: »Comme autre moyen de separation j'ai eu recours au procédé recommandé par M. Delafontaine, fondé sur la différence de solubilité des formiates. Par l'emploi de cette méthode je n'ai pu y constater que la présence de deux terres déjà connues, l'yttria et la terbine.«

In der vorliegenden Untersuchung wurde die Bunsen'sche, auf partielle Zersetzung der Nitrate beruhende Methode nicht angewandt, so dass die ganze Menge der in dem Mineral enthaltenen Oxyde, nämlich Yttererde, Philipperde und Terbinerde den Process der Fraktionirung durchmachte. Darunter konnte keine Erde von dem constanten Atomgewicht 122 gefunden werden.

Dessen ungeachtet steht aber die merkwürdige Thatsache fest und erheischt eine Erklärung; dass das Formiat mit dem Atomgewicht 122 auffallend verschiedene physikalische Eigenschaften von den, entweder aus dem Oxyd von viel höherem, oder aus dem Oxyd von viel niederem Atomgewicht dargestellten Formiaten besitzt. Es sei hier die Beschreibung der stark glasglänzenden, wohl ausgebildeten, rhombischen Prismen, deren Länge zuweilen einige Millimeter beträgt, behufs deren Identification gegeben.

System: rhombisch. Formen: ∞P, $P\breve{\infty}$ und $P\bar{\infty}$.

$$\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0.890 : 1.484.$$

$\infty P : \infty P$	(Brachydiagonale)	82° 52′
do.	(Macrodiagonale)	97° 10′
$P\breve{\infty} : P\breve{\infty}$	(Gipfel)	67° 30′
$P\bar{\infty} : P\bar{\infty}$	(»)	61° 57′

Die Bildung dieser Krystalle wäre leicht verständlich, wenn aus der Lösung eines Gemisches der Formiate von Yttrium und Terbium ein Doppelsalz von den angegebenen Eigenschaften krystallisirte. Um zu entscheiden, inwiefern diese Vermuthung richtig ist, wurden folgende Versuche angestellt:

3 g rohe Yttererde, die bei obigem Process der Fraktionirung erhalten wurde und deren Atomgewicht 101.4 betrug, einerseits, und 3 g in derselben Weise dargestellte rohe Terbinerde vom Atomgewicht 147.9 andererseits wurden in Formiate verwandelt. Zwei

---

[1]) Archives (3) 3. Mai 1880.

Drittel von jedem dieser Formiate wurden gesondert in Lösung gebracht, während die letzten Drittel, sowohl von Yttererde als von Terbinerde, gemischt wurden. So wurden drei Lösungen erhalten: (A) enthielt 2 g rohe Terbinerde, (B) enthielt ein Gemisch von 1 g roher Terbinerde mit 1 g roher Yttererde, und (C) enthielt 2 g rohe Yttererde. Die Terbinerde (A) erforderte zur Lösung 130 ccm Wasser; das Gemisch (B) erforderte 44 ccm zur Lösung und die Yttererde (C), welche sich in sehr wenig Wasser löste, wurde mit Wasser auf 44 ccm verdünnt. Jede von diesen drei Lösungen wurde mit einer gleichen Menge Alkohol versetzt und alle drei ein und dieselbe Zeit sich selbst überlassen.

Aus der Lösung (A) erhielt man: (1) einen pulverförmigen, beim Calciniren mit Funkensprühen verbrennenden Niederschlag; dabei hinterblieben 1.125 g Oxyd vom Atomgewicht 149.1; ferner (2) eine 0.720 g Oxyd vom Atomgewicht 142.3 liefernde Mutterlauge.

Die Lösung (B) lieferte (1) eine Ausscheidung von rhombischen Prismen, die von den früher mit einem Oxyd vom Atomgewicht ca. 122 erhaltenen nicht zu unterscheiden waren. Das Formiat verbrannte beim Glühen nicht unter Funkensprühen; das Gewicht des in diesen Krystallen enthaltenen Oxyds war 0.959 g und das Atomgewicht desselben 127.2. (2) Wurde eine Mutterlauge erhalten, die ein Oxyd im Gewicht von 0.905 g und vom Atomgewicht 114.3 ergab.

Aus der Lösung (C) wurde (1) ein 0.675 g wiegender krystallinischer Niederschlag erhalten, dessen Oxyd ein Atomgewicht von 104.6 besass, und (2) eine 1.255 g Oxyd mit dem Atomgewicht 101.8 liefernde Mutterlauge gewonnen.

Diese Resultate beweisen, dass ein Gemisch der Formiate von Terbium und Yttrium die Eigenschaft besitzt, in den dem Philippium zugeschriebenen charakteristischen Formen zu krystallisiren, denn die Lösung (B), obwohl 1 g Terbinerde in 44 ccm Wasser gelöst enthaltend, schied nur Spuren eines pulverförmigen Niederschlags aus, anstatt wenigstens 0.5 g, welche sich hätten ausscheiden müssen, wenn die anwesende Terbinerde dasselbe Verhalten gezeigt haben würde, als ob sie allein in Lösung wäre. Aus den obigen Zahlen geht ferner hervor, dass aus dem angewandten Gemisch der rohen Formiate von Yttrium und Terbium viel mehr von den fraglichen rhombischen Krystallen (entsprechend 0.959 g Oxyd vom Atomgewicht 127.2) erhalten worden ist, als sich bilden sollte, wenn dieselben aus dem hypothetischen Philippiumformiat bestanden. In maxima könnte 1 g der rohen Terbinerde 0.18 g Philippiumoxyd (Pp. = 125) und 1 g der rohen Yttererde 0.202 Philippiumoxyd enthalten. Daraus ergiebt sich das ganze Gewicht des Philippiumoxyds, welches als krystallinisches Formiat erhalten werden könnte, zu 0.310 g, während in Wirklichkeit mehr als das

Dreifache dieser Menge, nämlich 0.959 g (Atomgewicht = 127.2) gefunden worden ist.

Es sei hier noch hervorgehoben, dass, ausgehend vom Standpunkte des periodischen Systems der Elemente, die Existenz des »Philippiums« von vornherein unwahrscheinlich war. Denn, je eingehender die seltenen Erdmetalle studirt werden, desto mehr kommt man zu der Ueberzeugung, dass sich dieselben ebenfalls in recht befriedigender Weise in das periodische System einreihen lassen. Das »Philippium« wäre aber das einzige Element, welches in das periodische System nicht hineinpasste, denn ein Erdmetall mit dem Atomgewicht 122—125 würde keine dieser Zahl entsprechende Stellung im System finden.

254. H. E. Roscoe und A. Schuster: Ueber das Spectrum des Terbiums.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Roscoe.]

(Eingegangen am 22. Mai.)

Zur Herstellung des Terbiumspectrums wurden zwei Methoden angewandt. Die erste war diejenige von Bunsen, wobei zur Erzeugung des Funkens zugespitzte Kohlenpole dienten, die mit einer Lösung der Erde in Salzsäure gesättigt waren. Diese Methode leidet aber an einigen Uebelständen, wenn es sich, wie in dem vorliegenden Falle, um die Erzeugung eines guten Spectrums mit Hilfe eines starken Funkens handelt. Die Kohlenspitzen brennen nämlich sehr rasch ab und müssen stets erneuert werden; auch ist der Funke sehr unbeständig. Deshalb wurde bei einem grossen Theile der Versuche eine andere Methode angewendet, wobei der Funke einfach in kleinen Glasröhrchen, in denen die Flüssigkeit enthalten war, erzeugt wurde.

Aber selbst unter den günstigsten Umständen ist das Spectrum des Terbiums sehr schwach, obwohl es eine grosse Anzahl von Linien enthält. Die Linien des Yttriums, welches nur als Verunreinigung anwesend ist, sind stärker als die intensivsten Linien des Terbiums.

Zur Erzeugung des Spectrums diente ein grosses Rutherford'sches Gitter, welches auf einen Zoll (englisch) 17290 Linien enthielt. Die Messungen wurden im Spectrum der zweiten Ordnung ausgeführt. Die Brennweite des Beobachtungs-Teleskops war gleich 17.4 Zoll. Zu den Messungen diente ein Micrometerocular, dessen Schraube 100 Windungen auf einen Zoll enthielt. (S. Pogg. Ann. CLV, p. 230, 1875.)

Die wahrscheinliche Genauigkeit der in der nachstehenden Tabelle enthaltenen Zahlen lässt sich nicht so leicht veranschau-

lichen; nach der nahen Uebereinstimmung der verschiedenen Messungen ist es jedoch unwahrscheinlich, dass ein Fehler von 0.5 der letzten Einheit vorkommen wird, etwa die schwächsten Linien ausgenommen, deren Lage man in einigen Fällen beinahe abschätzen musste. Um zu zeigen, welcher Grad der Genauigkeit sich mit der angewandten Dispersion unter günstigen Bedingungen erreichen lässt, wurden die Wellenlängen einiger bekannten Eisenlinien interpolirt, in derselben Weise, wie die Wellenlänge der Terbiumlinien bestimmt wurde. So wurde z. B. eine Eisenlinie, welche Ångström zu 5017.62 angiebt, an einem Tage zu 5017.76 und an einem anderen zu 5017.89 gefunden. Eine andere Linie, 4956.73 nach Ångström, wurde zu 4956.76 und 4957.09 gefunden.

In dem beiliegenden Verzeichniss sind die Intensitäten durch Zahlen bezeichnet, wobei 1 die höchste und 7 die kleinste Intensität ausdrückt; doch sind diese Zahlen nur als annähernde zu betrachten. Denn erstens sind die relativen Intensitäten nicht unveränderlich, sondern können sich mit der Stärke des Funkens verändern, und selbst mit ein und demselben Funken kann eine verschiedene Intensität beobachtet werden, je nachdem man auf die Mitte oder den Rand des Funkens einstellt. Ferner ist es beinahe unmöglich, die Intensität der violetten und grünen Linien zu vergleichen, besonders wenn man sie nicht zur gleichen Zeit in das Gesichtsfeld bringen kann. Endlich wird die Schwierigkeit noch dadurch erhöht, dass das, den Hintergrund bildende continuirliche Spectrum in einigen Partien stärker sein kann als in anderen.

Es erschien aber trotzdem nöthig, eine Spalte für Intensitäten einzuschalten, um wenigstens die Intensitäten der naheliegenden Linien von einander zu unterscheiden, da solche Gruppen von schwachen, nahe aneinander liegenden Linien zuweilen für das Element charakteristischer sind als die bei Weitem stärkeren Linien.

Das Spectrum des Terbiums beginnt, wie man aus der Tafel sieht, im Grün an einem etwas weniger brechbaren Punkte als die Linie E. Einige noch weniger brechbare Linien konnten wegen ihrer geringen Intensität nicht gemessen werden. Im gelben und rothen Theile des Spectrums konnten keine Linien beobachtet werden, mit Ausnahme der Linien des Yttriums, die selbstverständlich im Laufe der Beobachtung durch das ganze Spectrum hindurch sorgfältig eliminirt wurden.

Das Spectrum der Erde, welche grosse Mengen von dem hypothetischen Philippium enthalten sollte, zeigte mit einer einzigen Ausnahme nur entweder dem Yttrium oder dem Terbium angehörige Linien. Die einzige Ausnahme bildet eine Linie, welche mit der

Eisenlinie 4956.7 (Ångström) beinahe zusammenfällt. Diese Linie kann jedoch dem Eisen nicht zugeschrieben werden, da die Linien, welche zuerst erscheinen, wenn Eisen als Verunreinigung anwesend ist, nicht beobachtet werden konnten. Bei näherer Untersuchung stellte es sich auch heraus, dass die Coincidenz keine absolute ist. Diese Linie ist zwar sowohl im Yttrium-, als auch im Terbium-Spectrum vorhanden, aber sie ist unzweifelhaft stärker in dem des vermeintlichen Philippiums. Man darf sie aber mit einer sehr nahe liegenden Linie des Terbiums nicht verwechseln. Auch scheint es unseren Versuchen zufolge, dass ein mechanisches Gemisch von Yttrium und Terbium diese Linie nicht hervorbringen kann.

Obwohl wir die Anwesenheit dieser Linie, die offenbar keinem Element zuzuschreiben ist, dessen Funkenspectrum sorgfältig gemessen wurde, die aber möglicherweise dem Holmium oder Thulium angehören könnte, nicht zu erklären im Stande sind, halten wir doch diese einzige Linie nicht für einen hinreichenden spectroskopischen Beweis für die Existenz des hypothetischen Philippiums. Die Spectra aller Elemente, welche zu dieser chemischen Gruppe gehören, enthalten eine grosse Anzahl von Linien. Wir haben nahezu zweihundert Linien des Terbiums gemessen, und es ist demnach wahrscheinlich, dass, wenn ein Element wie Philippium existirte, dasselbe seine Gegenwart durch mehr als eine einzige Linie anzeigen würde.

Als Beispiel, welche Vorsicht bei solchen Experimenten nöthig ist, möchten wir noch anführen, dass eine Platinlinie (aus dem Pol) öfters im Spectrum des Philippiums stärker erschien als in dem des Yttriums oder des Terbiums, so dass man diese Linie dem Philippium zuzuschreiben geneigt sein könnte, wenn wir nicht nachgewiesen hätten, dass sie beim Ersatz der Platinpole durch Kohlenpole verschwindet.

Die bei den obigen Versuchen angewandten Oxyde waren: 1) die zur Bereitung der Lösung (Ångström) angewandte Terbinerde (siehe vorige Abhandlung), die ein Atomgewicht von 147.9 besass, 2) die intermediären Oxyde, in denen »Philippiumoxyd« mit dem Atomgewicht von 121.8—123 vorausgesetzt werden konnte, und 3) die für die Lösung C angewandte Yttererde vom Atomgewicht 101.4.

Die obigen Terbiumpräparate gaben ein schwaches Absorptionsspectrum des Didyms, einer Quantität von 4 pCt. des letzteren entsprechend. Das intermediäre Oxyd (früher »Philippium« genannt) und die Yttererde zeigten etwa mit derselben Intensität die Absorptionslinien von Erbium und Holmium.

Spectrum des Terbiums.

Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen	Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen
5371.4	2		5102.9	3	
5369.4	4.		5100.1	5	
5368.3	4		5097.8	4	
5367.2	2	stärker am Pol als in der Mitte des Funkens	5091.9	3	
			5073.9	4	
5360.3	4		5070.7	2	
5352.1	3		5069.2	2	
5349.6	1		5066.5	5	
5347.7	3		5060.6	6	
5342.3	2		5057.2	4	
5340.0	3		5052.3	2	
5331.4	6	schwach und unsicher	5050.9	6	sehr schwach
5320.5	1		5030.4	2	
5318.7	1		5027.9	2	
5306.4	1		5014.6	2	
5301.6	1		4960.9	2	
5300.6	1		4956.6	3	
5292.3	5		4951.7	3	
5281.6	2	Intensität wechselt mit	4947.6	2	
5280.4	2	d. Stärke d. Funkens	4937.1	4	
5271.9	5		4935.5	4	
5270.6	1		4933.1	6	
5268.8	2		4911.9	6	
5264.5	6	unsichere Messung	4909.0	5	
5261.4	6		4893.2	6	doppelt
5254.8	3		4864.2	6	
5251.1	1		4847.0	3	
5250.1	3		4843.7	6	
5248.6	4		4841.2	6	
5236.7	5		4821.1	5	
5233.3	4		4815.0	1	
5232.0	5		4799.8	4	
5218.7	3		4790.2	4	
5197.1	2		4781.9	6	
5195.1	5		4776.7	5	
5192.0	2		4773.6	6	
5190.3	2		4766.1	5	
5185.8	2		4757.6	6	
5182.8	3		4754.5	6	
5175.4	1		4744.8	2	
5174.6	1		4743.0	5	
5172.3	1		4725.4	6	
5165.6	5		4720.0	6	wahrscheinlich zwei
5155.2	3		4717.0	6	doppelte Linien
5164.4	4		4715.0	6	
5140.5	6		4712.0	4	
5129.8	4		4703.5	2	
5124.9	6	schwach und unsicher	4700.2	2	
5121.5	5		4686.5	4	
5116.5	4		4676.1	3	
5111.8	7	sehr schwach	4673.6	3	eine Yttriumlinie ist entschieden weniger brechbar
5108.5	4				
5104.2	5				

Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen	Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen
4668.6	2		4458.3	3	
4654.5	5		4454.3	2	
4646.4	6		4452.6	2	
4641.6	3		4449.6	6	
4638.0	5		4444.0	4	
4635.9	6		4441.8	6	
4614.9	3		4437.8	5	
4603.5	6	schwach u. zweifelhaft	4435.6	4	breit
4600.3	4		4435.1	4	
4597.3	6		4433.7	1	
4596.3	6		4430.1	6	
4594.3	5		4427.3	6	
4593.0	5		4423.8	2	
4590.8	6	schwach u. zweifelhaft	4420.6	4	
4589.0	6	schwach u. zweifelhaft	4420.3	5	
4584.1	4		4418.7	5	
4581.7	4		4414.3	4	
4580.5	6		4408.9	5	
4576.9	3		4407.5	5	
4565.7	3		4406.3	4	
4560.3	6	schwach u. zweifelhaft	4402.7	6	
4557.6	6	schwach u. zweifelhaft	4401.4	6	
4553.5	5		4390.4	3	
4552.4	5		4387.1	6	
4543.6	3		4382.4	6	
4541.3	4		4380.1	6	
4539.5	3	Intensität variirt	4373.4	5	
4537.2	2	Intensität variirt	4369.2	3	
4523.6	3		4361.4	4	
4522.7	4		4360.4	3	
4521.9	6	schwach und unsicher	4351.6	6	
4519.2	3		4350.2	6	
4511.5	4		4347.1	2	
4498.7	4		4346.0	4	
4497.6	5		4341.7	2	wird von einer brechbareren Linie begleitet
4496.9	4				
4483.9	6		4335.5	6	schwach und unsicher
4482.8	5		4333.4	3	
4480.6	5		4329.8	6	
4475.9	6		4328.4	4	
4473.4	6	doppelt	4326.1	5	
4472.2	4		4325.0	4	
4470.9	5		4318.4	3	
4466.9	1		4315.3	6	doppelt
4466.1	6		4313.1	6	doppelt
4462.6	6		4308.7	5	

255. Ad. Claus und H. Schaare: Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

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

Vor einiger Zeit (diese Berichte XIV, 2368) theilte ich mit, dass bei dieser Reaktion ein Dichlorid erhalten wird, das wir seiner Entstehung nach und in Uebereinstimmung mit einer vorläufigen Analyse am einfachsten als Dichlorbenzenyldiphenylamin ansprechen zu dürfen glaubten. Wenn wir schon damals dem gegenüber betonten, dass die Bildung dieses Dichlorids verhältnissmässig schwer und nur in höherer Temperatur erfogt, dass dabei stets Entwickelung von salzsaurem Gas eintritt, und wenn wir die ungemein grosse Beständigkeit dieser Verbindung, insofern selbst beim Kochen mit Natronlauge das Chlor nicht zur Umsetzung gebracht werden kann, als auffallend bezeichneten, so haben unsere fortgesetzten Untersuchungen jetzt ergeben, dass diesem gechlorten Produkt in der That nicht die ihm damals von uns vindicirte Constitution zukommt, dass es nicht durch Ersetzung des Benzoylsauerstoffatomes durch Chlor, sondern dass es durch Substitution von zwei Wasserstoffatomen im Diphenylaminrest durch zwei Chloratome entstanden ist; und damit finden auch die oben angeführten, sonst auffallenden Beobachtungen ihre natürliche Erklärung.

In Betreff der Gewinnung des Dichlorids aus Benzoyldiphenylamin und Phosphorpentachlorid haben wir unseren früheren Angaben nur wenig beizufügen. Wenn man unter Anwendung von einem Ueberschuss des letzteren das Gemisch am aufrechtstehenden Kühler mehrere Tage auf 150° C. erhitzt hat, dann hört die Entwickelung von salzsaurem Gas auf, und es ist als Reaktionsmasse eine rothbraune Flüssigkeit entstanden, aus der man nach wiederholtem Durchschütteln mit Wasser (bis dasselbe keine saure Reaktion mehr annimmt) durch mehrmaliges Umkrystallisiren des in Wasser unlöslichen Rückstandes aus Alkohol die gechlorte Verbindung in farblosen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 153° C. erhält. Diselbe Verbindung erhält man mit Leichtigkeit auch, wenn man eine Auflösung von Benzoyldiphenylamin in Chloroform bei mässiger Temperatur auf dem Wasserbade mit Chlorgas behandelt. Und damit ist wohl ein direkter Beweis für die Richtigkeit unserer oben gegebenen Auffassung von der Constitution unseres Dichlorids geliefert. Die anfangs farblose Lösung des Benzoyldiphenylamins färbt sich auch hier während des Einleitens von Chlorgas bald roth. Nach etwa zweistündiger Einwirkung eines lebhaften Chlorstromes ist die Reaktion beendigt, und aus dem nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibenden, schmierigen, rothen

Rückstand werden durch Krystallisation aus Alkohol die farblosen Krystalle mit dem Schmelzpunkt 153—154° C. (uncorr.) leicht rein in guter Ausbeute gewonnen.

Die Substanz, deren Analyse in unserer früheren Notiz angeführt war — C = 69.18 pCt., H = 5.00 pCt., Cl = 21.6 pCt. — war offenbar nicht vollkommen rein, sondern durch geringe Mengen von Benzoyldiphenylamin verunreinigt; daher der zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt und Schmelzpunkt 149° C. Die mit den reinen Krystallen ausgeführten Analysen haben ergeben:

	I.	II.
C	66.39	66.13 pCt.
H	3.88	3.97 »
Cl	20.63	20.95 »

während die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_4Cl \end{matrix}\right\} N \cdots CO \cdots C_6H_5$$

C	66.66 pCt.
H	3.80 »
Cl	20.67 »

verlangt.

Wie schon früher erwähnt, verträgt die Verbindung Kochen mit Wasser, ohne verändert zu werden, und auch beim anhaltenden Kochen mit Alkalien, ja selbst beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 160° C., oder mit alkoholischer Ammoniaklösung auf 230° C., im zugeschmolzenen Rohr wird ihr kein Chlor entzogen! Bei den letzteren Reaktionen, ebenso wie beim anhaltenden Kochen mit alkoholischer Kalilauge, wird dagegen eine Zersetzung in der Weise bewirkt, dass benzoësaures Salz gebildet wird, während eine neue Verbindung entsteht, die als zweifach gechlortes Diphenylamin festgestellt wurde. Und mit dem Nachweis dieses Spaltungsprocesses dürfte wohl die oben gegebene Constitutionsformel als mit voller Sicherheit bewiesen zu betrachten sein. —

Das Dichlordiphenylamin, für das wohl die symmetrische Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_4Cl \\ H \end{matrix}\right\} N$$

die wahrscheinlichste sein dürfte, krystallisirt aus Alkohol oder aus Aether in schönen farblosen Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 80° C. (uncorr.) zeigen; die Analysen liessen finden:

	I.	II.	Ber. f. $C_{12}H_9Cl_2N$
C	60.98	60.82	60.50 pCt.
H	4.42	—	3.78 »
N	6.19	—	5.88 »
Cl	29.69	—	29.69 »

Wenn sich demnach unsere Erwartung, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin ein primäres Dichlorid zu erhalten, welches sich durch Substitution des Benzoylsauerstoffatomes durch zwei Chloratome ableitet, nicht realisirt hat, so ist das Resultat unserer Untersuchungen ein nicht weniger interessantes und wichtiges; denn es lehrt, dass in dem Benzoyldiphenylamin, in welchem kein zum Austritt mit Chlor (als Salzsäure) geneigtes Wasserstoffatom vorhanden ist, überhaupt keine Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf den Sauerstoff des Säurerestes erfolgt, und diese Thatsache dürfte für die ganze Auffassung der Phosphorpentachloridreaktion mit Säureamiden einen nicht unwesentlichen neuen Gesichtspunkt eröffnen.

Im Anschluss an dieses Ergebniss wird es sich nun zunächst darum handeln, festzustellen, wie die Reaktion bei solchen Säurederivaten secundärer Aminbasen verläuft, welche Wasserstoffatome, die zum Austritt mit Chlor unter Salzsäureabspaltung geeignet sind, enthalten, aber dieselben in entfernterer Bindung, etwa in fetten, an die aromatischen Kerne angelagerten Seitenketten enthalten, und in diesem Sinne habe ich Versuche mit Benzoyltolylphenylaminen, mit Tolyldiphenylamin u. s. w. in Angriff nehmen lassen. —

Aber auch noch nach einer anderen Richtung hin scheint mir die Verfolgung unserer Reaktion unter Umständen von besonderem Interesse werden zu können; nämlich für die Entscheidung der schon öfter ventilirten Frage nach der Constitution des Naphtalins. Wenn die Vermuthung, dass die Struktur dieses Kohlenwasserstoffs keine symmetrische ist, ihre Berechtigung hat, und wenn, wofür doch in gewissem Sinn manche Thatsachen entschieden sprechen, die Wasserstoffatome des Naphtalinmoleküls wenigstens theilweise andere Funktionen haben, als die Benzolwasserstoffatome, dann ist zu hoffen, dass sich das vielleicht gerade durch die Phosphorsuperchloridreaktion nachweisen lässt. Ich hoffe in Bälde über die darauf bezüglichen Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Richter mit Benzoyldinaphtylamin und Benzoylnaphtylphenylamin unternommen habe, näheres berichten zu können.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass wir auch die, schon in unserer vorläufigen Notiz (diese Berichte XIV, 2369) erwähnte Reaktion von Phosphorpentachlorid und Benzoyldiphenylamin in Chloroformlösung weiter verfolgt haben. — Unzweifelhaft sind die dabei sich ausscheidenden gelben Krystallmassen, wie wir von Anfang an vermutheten, nichts anderes, als sehr lockere, ungemein leicht zersetzbare Additionsprodukte von Phosphorpentachlorid und Benzoyldiphenylamin, und zwar bis zu 5 Molekülen des ersteren mit 1 Molekül des letzteren. Trotz der grössten Sorgfalt, mit der wir unsere Versuche unter den verschiedensten Versuchsbedingungen ausführten, konnten wir

keine, auf eine einfache Verbindung stimmenden, analytischen Daten erhalten. Die durch eine grosse Menge von Analysen erhaltenen Zahlen schwanken für den Chlorgehalt von 40—70 pCt., für den Phosphorgehalt, annähernd dem entsprechend, von 6—12 pCt., während sich der Kohlenstoffgehalt in den extremsten Fällen zu 41 pCt., resp. 12 pCt. ergab. Nur bei Anwendung eines sehr bedeutenden Ueberschusses von Phosphorpentachlorid — mehr als 6 Moleküle — wurden auf die Formel:

$$C_{12}H_{10} . N---CO---C_6H_5 + 5PCl_5$$

annähernd stimmende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
P	12.77	12.75 pCt.
Cl	70.45	72.19 »

Alle die anderen untersuchten Präparate repräsentirten entschieden Gemische verschiedener Additionsprodukte. Beim Zusammenkommen mit Wasser zerfallen sie sämmtlich unter lebhafter Reaktion zu Salzsäure, Phosphorsäure und Benzoyldiphenylamin.

Freiburg, 17. Mai 1882.

---

256. Hans Jahn: Zur Kenntniss der Aminbasen secundärer Alkohole.

[Der kaiserl. Academie der Wissenschaften vorgelegt am 30. März 1882.]
(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in den folgenden Zeilen beschriebenen, theils eigenen, theils fremden Beobachtungen sind vielleicht geeignet, zu den zahlreichen Untersuchungen, die man sowohl in den physikalischen wie in den chemischen Eigenschaften der primären und secundären Alkohole seit langer Zeit kennt, einen neuen hinzuzufügen. Ich enthalte mich geflissentlich jeder Spekulation zur Erklärung der zu besprechenden Eigenschaft, und begnüge mich damit, die einfachen Thatsachen vorzulegen, weil die Beobachtungen nicht so weit abgeschlossen sind, um endgiltige, allgemeine Resultate aus ihnen ziehen zu können, und andere Aufgaben mich vor der Hand verhindern, dieser Frage nachzugehen.

Es ist eine bekannte Thatsache, auf die schon Hofmann bei seiner ersten classischen Untersuchung über die Aminbasen hingewiesen hat, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein Alkyljodür die vier möglichen Verbindungen bis zum Tetraalkylammoniumjodür entstehen können. Man machte nun aber bei den Versuchen, die von Hofmann entdeckte allgemeine Methode für die Synthese von Senf-

ölen auch zur Darstellung von Senfölen mit secundären Alkylresten zu verwerthen, die unerwartete Beobachtung, dass bei der Herstellung des dazu nöthigen Amins durch Einwirkung von Ammoniak auf das entsprechende Alkyljodür sich ausschliesslich das Jodhydrat des Monamins bildete neben nicht unbedeutenden Mengen von Jodammonium und der entsprechenden Olefine. Weitere Versuche, durch Einwirkung des Alkyljodürs auf das Amin zu höher substituirten Aminen zu gelangen, führten zu keinem Resultate. So beobachtete S. Reymann [1]), dass das secundäre Butylamin, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf secundäres Butylsenföl erhalten worden war, bei der Einwirkung von secundärem Butyljodür nicht wahrnehmbare Spuren des Di- und Triamins bildete, sich vielmehr zum grössten Theil in Butylen und seine Polymeren verwandelte. Später machte J. Uppenkamp [2]) die Beobachtung, dass secundäres Hexyljodür auf Mannit bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak neben reichlichen Mengen von Hexylen und Polyhexylenen ausschliesslich reines Monamin lieferte, das sich auch durch Hexyljodür nicht weiter substituiren liess, und ich [3]) machte dieselbe Erfahrung bei meinen Versuchen, einige Derivate des secundären Oktylalkohols darzustellen.

Die Frage, ob in diesem von dem Verhalten der primären Amine so ganz verschiedenen Verhalten der secundären Amine eine allgemeine Eigenschaft derselben zum Ausdruck komme oder nicht, glaube ich, gestützt auf die eben kurz erwähnten Beobachtungen, sowie auf einige Controllversuche, die ich im verflossenen Winter ausgeführt habe, im bejahenden Sinne beantworten zu können.

Ich führte zunächst einige Versuche mit Isopropyljodür durch.

Ich digerirte reines Isopropyljodür mit starkem alkoholischen Ammoniak einige Stunden in zugeschmolzenen Röhren bei 100°. Die Röhren öffneten sich ohne Druck. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade abdestillirt. Schon bei gelindem Erwärmen beobachtete man ein feines Aufperlen der Flüssigkeit, was, da der Geruch nach Ammoniak fast vollständig verschwunden war, einem absorbirten Gase zugeschrieben werden musste. Ich richtete daher einen zweiten Versuch so ein, dass der Röhreninhalt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt wurde, während ein kräftiger Wasserstoffstrom durch die Flüssigkeit passirte und alle sich etwa entwickelnden Gase durch einen mit gesättigtem Bromwasser beschickten Peligot'schen Absorptionsapparat trieb. Das Bromwasser war in der That nach einiger Zeit entfärbt und es hatten sich einige Tropfen einer schweren, nach Propylendibromür riechenden Flüssigkeit abgesetzt, deren Menge

[1]) Diese Berichte VII, 1289—1290.
[2]) Diese Berichte VIII, 55.
[3]) ibid. VIII, 803.

leider zu gering war, um ihre Zusammensetzung durch eine Analyse controlliren zu können. Es nahm mich das nicht Wunder bei der Neigung des Propylens, sich zu condensiren, die ich schon bei der Zersetzung der Propylalkohole durch Zinkstaub kennen zu lernen Gelegenheit hatte, und die sich bei diesen Versuchen auf's Neue zeigte. Versetzt man nämlich das alkoholische Destillat mit viel Wasser, so scheidet sich eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit ab, die leichter als Wasser ist, und innerhalb so weiter Temperaturgrenzen ohne die leiseste Andeutung eines constanten Siedepunktes siedete, dass auf eine Trennung ihrer Bestandtheile durch fraktionirte Destillation verzichtet werden musste. Dass diese Flüssigkeit jedoch als ein Gemenge ungesättigter Verbindungen anzusprechen sei, ergab sich unzweideutig aus ihrem Verhalten gegen Brom, welches unter momentaner Entfärbung und ohne die geringste Bromwasserstoffentwickelung aufgenommen wurde. Die Mengen dieser Flüssigkeit waren im Verhältniss zu denen des angewendeten Isopropyljodürs keine geringen, so dass ich keine übermässig grossen Mengen des gewünschten Amins zu erwarten hatte.

Der zur Trockne gebrachte Destillationsrückstand wurde mit überschüssiger Kalilauge destillirt, und das Flüchtige in reinem destillirten Wasser aufgefangen. Bestand die so gewonnene flüchtige Base aus einem Gemenge der Amine, so bot die Hofmann'sche Senfölreaktion ein willkommenes Mittel, um den grössten Theil des Monamins fortzuschaffen, und die höher substituirten Ammoniake gewissermaassen zu concentriren. Es wurde demnach das basische Destillat mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff eine Stunde unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, und darauf über Quecksilberchlorid im Dampfstrom destillirt. Es machte sich alsbald der stechende Geruch eines Senföles geltend. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und die gewonnene Flüssigkeit nach dem Abdestilliren des Aethers über Chlorcalcium getrocknet. Die Menge des so gewonnenen Senföles war eine minimale, es liess sich aber trotzdem die Senfölnatur desselben mit vollkommener Sicherheit nachweisen. Ich bemerke über dieses noch nicht beschriebene Senföl, dass es eine farblose, stechend riechende, bei 137—137.5° C. siedende Flüssigkeit ist, die sich bei längerem Stehen mit starkem, wässrigen Ammoniak in ein Thiosinamin verwandelt. Dasselbe krystallisirt in hübschen Blättchen, die bei 157° C. schmolzen, und deren Zusammensetzung durch eine Schwefelbestimmung controllirt wurde:

	Gefunden	Ber. f. $CS\langle^{NHC_3H_7}_{NH_2}$
S	27.24	27.11 pCt.

Filtrirt man nun den Rückstand der Senfölbereitung von dem ausgeschiedenen Quecksilbersulfid ab, fällt aus dem Filtrat das überschüssige Quecksilberchlorid durch Schwefelwasserstoff, und dampft

das Filtrat zur Trockne ein, so erhält man eine nicht unbedeutende Krystallmasse, die nach vollständiger Trocknung mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde, um die organischen Verbindungen von der Hauptmasse des Salmiaks zu trennen. Es blieb die überwiegende Menge der Krystallmasse ungelöst. Die alkoholische Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit wenig kaltem Wasser übergossen: es blieb dabei ein Theil ungelöst, die Lösung wurde von demselben abfiltrirt und mit Platinchlorid gefällt.

Das Ungelöste wurde in kochendem Wasser aufgelöst, aus dem es in feinen, verfilzten Nadeln krystallisirte, die bei 161° C. schmolzen, und durch eine Schwefelbestimmung als Diisopropylsulfoharnstoff erkannt wurden:

	Gefunden	Ber. f. $CS(NHC_3H_7)_2$
S	20.20	20.00 pCt.

Aus diesem Befunde erklärte sich auch die äusserst geringe Ausbeute an Senföl, denn es hatte sich offenbar der grösste Theil des ursprünglich gebildeten isopropylsulfocarbaminsauren Isopropylamins statt in Senföl unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Diisopropylsulfoharnstoff verwandelt.

Das aus der Lösung erhaltene Platindoppelsalz wurde in kochendem Wasser gelöst und die einzelnen Krystallisationen untersucht. Die erste Krystallisation bestand aus reinem Platinsalmiak:

	Gefunden	Ber. f. $(NH_4)_2PtCl_6$
Pt	44.08	44.29 pCt.

Die Mutterlauge dieser Krystallisation wurde zur Trockne eingedampft, die erhaltenen Krystalle abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und die ganze Menge zur Analyse verwendet. Sie enthielten

Pt 43.73 pCt.,

bestanden also zum überwiegenden Theile aus Platinsalmiak, dem nur geringe Spuren des organischen Doppelsalzes beigemengt sein konnten.

Es beweist also diese Versuchsreihe, die übrigens auch bei Anwendung von wässrigem Ammoniak nicht wesentlich anders verlief, dass das Isopropyljodür bei der Einwirkung von Ammoniak seiner Hauptmenge nach in Jodwasserstoff und Propylen, beziehentlich dessen Polymere, zerfällt, und dass die Substitution im Ammoniak nur in untergeordnetem Maasse vor sich geht. Das Produkt dieser Substitution muss wie die Bildung des Senföles und des zweifach substituirten Sulfoharnstoffes, sowie die fast gänzliche Abwesenheit eines organischen Salzes in den Rückständen der Senfölbereitung zeigt, zum grössten Theil, wenn nicht ausschliesslich, aus dem Monamin bestehen.

Ueber das Verhalten des secundären Hexyljodürs gegenüber alkoholischem Ammoniak liegen vollständige Angaben von Uppenkamp vor, die ich vollinhaltlich bestätigen kann.

Ich bereitete mir secundäres Hexyljodür durch Destillation von Mannit mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° C. und amorphem Phosphor im Kohlensäurestrom. Das rohe Produkt wurde mit schwefliger Säure bis zur vollständigen Entfärbung geschüttelt, dann mit Wasserdämpfen überdestillirt und über Chlorcalcium getrocknet. Das so bereitete, vollkommen reine Jodür wurde 4—5 Stunden mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 100° digerirt. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade destillirt, wobei neben dem Alkohol ziemlich bedeutende Mengen von Hexylen und seinen Polymeren übergingen, deren letzte Spuren durch einen Dampfstrom entfernt wurden. Die vollkommen klare Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und die trockne Krystallmasse in einem hohen, mit Schnee gekühlten Standgefässe durch concentrirtes Alkali zersetzt. Die ganze Masse wurde mit Aether ausgeschüttelt und die Basis nach Verjagen des Aethers über Kalihydrat getrocknet.

Das so bereitete Amin siedet bis auf verschwindende Spuren bei 114—117° C., bestand also aus reinem Monamin, da Uppenkamp den Siedepunkt des reinsten, aus Senföl bereiteten Monamins zu 116° bestimmt hat. Ein Theil der Base wurde in Salzsäure gelöst und in das Platindoppelsalz übergeführt, welches aus heissem Wasser in prachtvollen, goldglänzenden Blättchen krystallisirte. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(NH_3C_6H_{13})_2PtCl_6$
Cl	34.57	34.63 pCt.

Es hatte sich also in der That nur reines Monamin gebildet.

Behandelt man nun das so erhaltene Hexylamin mit Hexyljodür, so bildet sich kein höher substituirtes Amin, sondern wieder nur Hexylen und das Jodhydrat des Monamins. Ich habe das durch die soeben angeführte Bestimmung als rein erkannte Monamin in molekularen Mengen mit Hexyljodür gemischt. Selbst nach längerem Stehen zeigt sich keine Einwirkung. Verdünnt man nun die Mischung mit absolutem Alkohol und erhitzt sie in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so erhält man ziemlich viel Hexylen und das Basische besteht aus unverändertem Monamin. Ich ging in der Weise vor, dass ich die ätherische Lösung der durch Alkali abgeschiedenen Base mit verdünnter Salzsäure ausschüttelte, die vom Aether getrennte salzsaure Lösung eindampfte und daraus das Platindoppelsalz herstellte. Eine Platinbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(NH_3C_6H_{13})_2PtCl_6$
Pt	31.95	32.19 pCt.

Das Resultat dieses Versuches bestätigt vollkommen die Angaben, welche Uppenkamp über einen ähnlichen Versuch gemacht hat.

Genau dieselben Verhältnisse treten ein, wenn man auf secundäres Oktyljodür alkoholisches Ammoniak einwirken lässt. Das Oktyljodür stellte ich mir aus dem Caprylalkohol dar, wie ihn C. A. F. Kahlbaum liefert. Es siedet unter partieller Zersetzung bei 206—207° C. Digerirt man dieses Jodür mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man neben Oktylen und seinen Polymeren eine Basis, die ihrer überwiegenden Menge nach zwischen 162 und 163° C. überdestillirt. Das Thermometer steigt dann stetig bis gegen 300°, doch ist der Nachlauf ein minimaler.

Die erste Fraktion (162—163° C.) wurde in das Senföl übergeführt. Ich fand den Siedepunkt dieses schon früher von mir beschriebenen Körpers bei 232—235.5° C. Der Rückstand der Senfölbereitung wurde genau so behandelt, wie es oben bei dem Isopropyljodür beschrieben wurde, die schliesslich resultirende salzsaure Lösung mit Platinchlorid eingedampft und das erhaltene Doppelsalz aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Die erste Krystallisation enthielt:

	Gefunden	Berechnet für $(NH_3C_8H_{17})_2PtCl_6$
Cl	31.89	31.74 pCt.

Die Mutterlauge dieser Krystalle wurde bis zur Krystallisation eingedampft, die ausgeschiedenen Krystalle wurden auf einem Glaswollfilter abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(NH_3C_8H_{17})_2PtCl_6$
Cl	31.61	31.74 pCt.

Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation schieden sich beim weiteren Eindampfen nur minimale Quantitäten kleiner Kryställchen aus. Es enthielt mithin der Rückstand von der Senfölbereitung nur salzsaures Monooktylamin.

Zum Ueberflusse wurde die ganze nicht unbedeutende Menge des Platindoppelsalzes mit Wasserstoff reducirt, die so erhaltene salzsaure Lösung eingedampft, die Salzmasse mit Alkali zerlegt und die abgeschiedene Base mit Aether ausgeschüttelt. Dieselbe siedete nach dem Verjagen des Aethers und Trocknen über festem Alkali vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 162.5° C., war mithin in der That reines Monooktylamin.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob nicht die höher siedende Fraktion des rohen Amins das Di- und Triamin enthielte. Zu dem Ende wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure ausgeschüttelt, die erhaltene Lösung von einer kleinen Menge eines weissen Harzöls, das sich ausschied, abfiltrirt, und mit Platinchlorid eingedampft. Die Kry-

stalle wurden abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Eine mit der Gesammtmenge der erhaltenen Krystalle (0.3275 g) ausgeführte Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(NH_3C_8H_{17})_2PtCl_6$
Cl	31.58	31.74 pCt.

Es bestand mithin der basische Antheil des Nachlaufes ebenfalls nur aus Monamin.

Ich digerirte nun das reine, aus dem Platindoppelsalz dargestellte Monamin mit reinem Oktyljodür und erhielt neben Oktylamin wieder eine bei 162—163° C. siedende Basis, deren Platindoppelsalz

31.61 pCt. Chlor

enthielt. Die substituirende Kraft des Jodürs ist also durch die Ersetzung eines Wasserstoffatomes im Ammoniak vollständig erschöpft. Bei dem Versuche, eine weitere Substitution einzuleiten, spaltet sich das Jodür in Jodwasserstoff und das entsprechende Olefin, so dass man das Jodhydrat des ursprünglich in die Reaktion eingeführten Monamins zurück erhält.

Es muss übrigens bemerkt werden, dass die secundären Amine nach der Substitution der in ihnen enthaltenen Wasserstoffatome durch primäre Alkoholreste einen Widerstand entgegensetzen, der gegenüber der Leichtigkeit, mit welcher diese Substitution bei den Aminbasen der primären Alkohole durchführbar ist, befremden muss.

Erhitzt man das secundäre Oktylamin mit Amyljodür im zugeschmolzenen Rohre und verfährt im Uebrigen wie bei den früher beschriebenen Versuchen, so erhält man ein Platindoppelsalz, dessen Chlorgehalt darauf hindeutet, dass man es mit unverändertem Oktylamin zu thun habe. Ich fand:

	Gefunden	Berechnet
Cl	31.58	31.74 pCt.

Selbst das sonst so überaus reaktionsfähige Methyljodür wirkt auf das Oktylamin nur sehr träge ein. Nach mehrstündigem Erhitzen von Oktylamin mit Methyljodür erhielt ich eine Base, die im Wesentlichen aus noch unverändertem Oktylamin bestand. Eine Chlorbestimmung im Platindoppelsalze ergab nämlich:

	Gefunden	Berechnet
Cl	31.39	31.74 pCt.

Erst durch wiederholtes Digeriren, indem man die Basis immer wieder in Freiheit setzt und mit frischem Methyljodür behandelt, gelingt es, das Trimethyloktylammoniumjodür zu erhalten, welches ich schon früher[1]) beschrieben habe.

Wien, Mai 1882. Laboratorium des Prof. E. Ludwig.

[1]) Inauguraldissertation, 29.

257. H. Limpricht: Ueber Sulfosäuren des Oxyazobenzols.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Die Untersuchung dieser Verbindungen ist von H. Wilsing ausgeführt, der zu ihrer Darstellung Azoxybenzol mit rauchender Schwefelsäure behandelte. Bekanntlich besteht die erste Einwirkung dieser Säure auf Azoxybenzol darin, es in das isomere Oxyazobenzol überzuführen, weshalb die gebildeten Sulfosäuren vom Oxyazobenzol abgeleitet werden müssen.

Wird in stark rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach in kleinen Portionen Azoxybenzol eingetragen, so löst es sich unter schwacher Erwärmung und Entwickelung von etwas schwefliger Säure, nach dem Verdünnen mit Wasser bildet sich ein aus viel Oxyazobenzol und wenig Azoxybenzol bestehender Niederschlag und eine rothgelbe Lösung, die schon geringe Mengen der neuen Sulfosäuren enthält. Um mehr von letzteren zu bekommen, muss die Lösung des Azoxybenzols in der Schwefelsäure erwärmt werden, wobei nicht weniger als 4 Säuren, eine Mono-, Di-, Tri- und Tetrasulfosäure entstehen, von welchen jedoch nur die Trisulfosäure in zur genaueren Untersuchung hinreichender Menge auftritt.

Um die vortheilhaftesten Bedingungen zur vorherrschenden Bildung der einen oder anderen Säure kennen zu lernen, wurden zahlreiche Versuche angestellt und dabei gefunden, dass die Monosulfosäure in grösster Menge entsteht beim Erhitzen von 1 Theil Azoxybenzol mit 5 Theilen rauchender Schwefelsäure auf 100—110°, bis eine Probe sich klar in Wasser löst; dass die übrigen Säuren vorwiegend beim Erhitzen von 1 Theil Azoxybenzol mit 10 Theilen rauchender Schwefelsäure auf 150° während 2—3 Stunden entstehen, wobei allerdings etwas mehr Disulfo- oder Tetrasulfosäure auftritt, je nachdem man kürzere oder längere Zeit erhitzt, jedoch immer nur sehr wenig von diesen im Vergleich mit der Trisulfosäure. Versucht man durch längeres Erhitzen oder höhere Temperatur die Ausbeute an Tetrasäure zu vermehren, so findet starke Verkohlung der Masse statt.

Zur Trennung der Säuren verdünnt man die Masse nach dem Erkalten mit Wasser und lässt 24 Stunden stehen, wobei häufig Krystalle der Monosulfosäure sich abscheiden. Das Filtrat wird mit Kalkmilch neutralisirt, der Gyps entfernt und mit kohlensaurem Kalium der Kalk ausgefällt. Von den Kaliumsalzen krystallisirt zuerst das der Disulfosäure, dann das der Tetrasulfosäure aus und das in der Mutterlauge bleibende, in Wasser sehr leicht lösliche Kaliumsalz der Trisulfosäure wird von etwas kohlensaurem Kalium durch Neutralisation mit Essigsäure und Fällung mit Weingeist getrennt. Natürlich

müssen die Salze noch durch wiederholtes Umkrystallisiren vollständig gereinigt werden.

1. Monosulfooxyazobenzolsäure, $C_6H_4 . SO_3H, N{:::}N, HO . C_6H_4$. Röthliche Blättchen, sehr leicht in Wasser, weniger in verdünnten Säuren und Weingeist löslich.

Kaliumsalz, $C_{12}H_8, HO, N_2SO_3K + H_2O$. Gelbrothe, glänzende Blättchen. 100 Theile Wasser lösen bei 15^0 = 0.85 g Salz.

Baryumsalz, $(C_{12}H_8, HO, N_2SO_3)_2Ba$. Gelber, flockiger Niederschlag, aus heisser, wässriger Lösung in röthlich gelben, wasserfreien Blättchen anschiessend.

Silbersalz, $C_{12}H_8, HO, N_2SO_3Ag$. Wie voriges Salz. Die Lösung ändert sich nicht beim Kochen und am Lichte.

Das Chlorür krystallisirt aus Aether oder Benzol in schönen, rothgelben, glänzenden Blättchen. Schmelzpunkt 122^0.

Das Amid, aus heissem Weingeist in fleischfarbenen Blättchen anschiessend, schmilzt bei 212^0.

Brom wirkt auf die Lösung des Kaliumsalzes beim Kochen nicht ein.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür tritt kein Anilin auf, woraus folgt, dass die Gruppen HO und SO_3H nicht an demselben Benzolkern haften.

Säuren, welche mit der hier besprochenen gleiche Zusammensetzung haben, sind schon bekannt. Tscherwinsky[1]) erhielt eine solche bei Behandlung des Oxyazobenzols mit rauchender Schwefelsäure, die von Griess[2]) mit einer von ihm aus Phenol und der Diazoverbindung der Sulfanilsäure dargestellten für identisch erklärt wurde. Zur Vergleichung mit der oben beschriebenen Säure wurde diese nach den Angaben von Griess dargestellt und in der That zeigten die Salze im Aeusseren viele Aehnlichkeit, aber von dem Kaliumsalz lösten 100 Theile Wasser bei 15^0 nur 0.25 g und das Chlorür bildete bei 250^0 noch nicht schmelzende Nadeln. Demnach scheint eine Identität beider Säuren mit Sicherheit nicht angenommen werden zu können.

Die Metasäure, aus Phenol und der Diazoverbindung der Metamidosulfobenzolsäure dargestellt, weicht in ihren Eigenschaften und den ihrer Salze so sehr ab, dass von einer Identität nicht die Rede sein kann. — Es bliebe nur noch ein Vergleich mit der aus Phenol und der Diazoverbindung der Orthoamidosulfobenzolsäure sich bildenden Säure übrig, der jedoch wegen Mangels der Orthoamidosulfobenzolsäure nicht angestellt werden konnte.

---

[1]) Diese Berichte VI, 561.
[2]) Diese Berichte XI, 2192.

2. Disulfooxyazobenzolsäure, $C_{12}H_7$, HO, $N_2(SO_3H)$. In Wasser sehr leicht, in verdünnten Säuren schwerer lösliche, gelbrothe Nadeln.

Kaliumsalz, $C_{12}H_7$, HO, $N_2(SO_3K)_2 + 2H_2O$. In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, wohl ausgebildete, dunkelrothe Nadeln.

Baryumsalz, $C_{12}H_7$, HO, $N_2(SO_3)_2Ba + H_2O$. Rothgelber, krystallinischer Niederschlag.

Silbersalz, $C_{12}H_7$, HO, $N_2(SO_3Ag)_2$. Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag.

Brom wirkt auf die Lösung des Kaliumsalzes in der Siedhitze nicht ein. Zinnchlorür bewirkt Entfärbung.

Zu weiteren Versuchen reichte das Material nicht.

3. Trisulfooxyazobenzolsäure, C_6H_2, HO, $(SO_3H)_2N{=}{=}N$, SO_3H, C_6H_4. Kleine, flache, rubinrothe, grünlich schillernde Nadeln, zerfliesslich, weniger leicht in verdünnten Säuren und in Weingeist löslich.

Kaliumsalz, $C_{12}H_6$, KO, $N_2(KSO_3)_3 + 3H_2O$. Goldgelbe, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen, sehr leicht löslich in Wasser.

Baryumsalz, $[C_{12}H_6, HO, N_2(SO_3)_3]_2Ba_3 + 7H_2O$. Dunkelbrauner, krystallinischer Niederschlag.

Bleisalz, $C_{12}H_6$, Pb(O, SO_3), $Pb(SO_3)_2N_2 + 1.5H_2O$. Auf Zusatz von Bleizucker zur Lösung des Kaliumsalzes als gelbrother, krystallinischer Niederschlag fallend.

Das Silbersalz ist ein dunkelrother Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit der Flüssigkeit sogleich zersetzt.

Das Chlorür bildet sich schwierig aus Phosphorchlorid und dem Kaliumsalz. Es muss durch häufiges Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol von anhängendem Harze befreit werden und ist dann ein bei 217—220° schmelzendes, ziegelrothes Krystallpulver. — Das aus dem Chlorür und Ammoniak dargestellte Amid bildet gelbe, auch in heissem Weingeist schwer lösliche Blättchen, die erst über 260° schmelzen.

Auf Zusatz von Brom zur Lösung des Kaliumsalzes scheidet sich nach einiger Zeit unter Entfärbung bei 92° schmelzendes Tribromphenol ab.

Bei Einwirkung reducirender Substanzen konnten keine Hydrazoverbindungen, sondern nur Amidoverbindungen erhalten werden. Die Reduktion erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_2, HO, (SO_3H)_2N \\ \vdots\vdots \\ C_6H_4, SO_3H, N \end{matrix} + H_4 = \begin{matrix} C_6H_2, HO, (SO_3H)_2NH_2 \\ + \\ C_6H_4, SO_3H, NH_2. \end{matrix}$$

Die Amidosulfobenzolsäure liess sich leicht als die Paraverbindung (Sulfanilsäure) erkennen, die Amidodisulfophenolsäure musste eingehender untersucht werden.

Schon bei Zerlegung des Bleisalzes der Trisulfooxyazobenzolsäure mit Schwefelwasserstoff tritt Reduktion ein, bequemer lässt sie sich durch Behandlung des Kaliumsalzes mit Schwefelammonium ausführen. Die durch Abdampfen vom Schwefelammonium befreite und vom Schwefel abfiltrirte Lösung erstarrt auf Zusatz von Essigsäure nach einiger Zeit durch Abscheidung des sauren Kaliumsalzes der Amidodisulfophenolsäure, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein ist.

Amidodisulfophenolsäure, $C_6H_2,HO,NH_2(SO_3H)_2$. Feine, weisse Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Mit Eisenchlorid giebt die Lösung eine tief violette Färbung. Auf Zusatz von Alkalien tritt eine schön blaue Fluorescenz auf, die nach längerem Stehen wieder verschwindet.

Kaliumsalz, saures, $C_6H_2,HO,NH_2,SO_3H,SO_3K + H_2O$. Röthliche, schön ausgebildete Prismen, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

Ammoniumsalz, saures, $C_6H_2,HO,NH_2,SO_3H,SO_3(NH_4) + H_2O$. Grosse röthliche Prismen. Löslichkeit wie die des Kaliumsalzes.

Bleisalz, neutrales, $C_6H_2,HO,NH_2,(SO_3)_2Pb + H_2O$. Schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, auf Zusatz von Bleizucker zur Lösung der freien Säure entstehend.

Wird das saure Kaliumsalz dieser Säure mit wenig Wasser angerieben und salpetrige Säure eingeleitet, so löst sich das Salz allmählich auf und Weingeist fällt jetzt ein

Diazosalz, $C_6H_2\begin{cases}N=N\\O-\\(KSO_3)_2\end{cases} + H_2O$, in kleinen, schwefelgelben Nadeln, während freie Diazosäure in der Lösung bleibt und als Blei- oder Kaliumsalz daraus gewonnen werden kann. Dieses Kaliumsalz verpufft nur schwach beim Erhitzen, zersetzt sich beim Kochen mit absolutem Alkohol unter dem Ueberdruck einer 500 mm hohen Quecksilbersäule äusserst langsam, viel leichter beim Kochen mit Wasser, und noch leichter mit Bromwasserstoffsäure.

Mit letzterer entsteht eine wenig beständige Bromphenoldisulfosäure, deren Salze beim Eindampfen ihrer Lösung unter Abspaltung schwefelsaurer Salze sich zersetzen.

Beim Kochen mit Wasser färbt sich die Lösung dunkler und liefert beim Eindampfen nach Aufhören der Stickgasentwickelung ein

Kaliumsalz, $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + H_2O$, in gelbrothen, glänzenden Krusten. — Die Lösung dieses Salzes wird von Eisenchlorid

BIBLIOTHÈQUES · UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

violett gefärbt, reducirt sogleich Silberlösung und giebt mit Baryumchlorid und mit basischem, essigsaurem Blei in Essigsäure leicht lösliche Niederschläge. Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure krystallisirt nicht.

Diese Säure muss eine Hydrochinondisulfosäure sein, unterscheidet sich aber von den beiden von Hesse[1]) und Graebe[2]) beschriebenen Säuren.

Daraus, dass zur Darstellung der Trisulfooxyazobenzolsäure von dem Oxyazobenzol ausgegangen wurde, in welchem OH und N in der Parastellung stehen, folgt, dass die bei der Reduktion auftretende Amidodisulfophenolsäure die Gruppen OH und N auch in der Parastellung enthalten muss; da ferner bei der Reduktion auch noch Paraamidosulfobenzolsäure auftritt, kann weiter geschlossen werden, dass in der Trisulfooxyazobenzolsäure,

$$C_6H_2,\ HO,\ (SO_3H)_2\ N=N,\ SO_3H,\ C_6H_4,$$
$$\quad\ |\qquad\quad\ |\ \ |\ \ |$$
$$\quad 1\qquad\quad 4\ \ 4\ \ 1$$

die Stellung der Gruppen HO:N = 1:4 und SO_3H:N = 1:4 — so wie es die untergesetzten Ziffern in der Formel andeuten sollen — statt hat. Welche Stellung die beiden andern Gruppen SO_3H in dem einen Benzolkern dann einnehmen, bleibt noch unentschieden.

4. Tetrasulfooxyazobenzolsäure, $C_{12}H_5,HO,N_2(SO_3H)_4$. Die Säure konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Kaliumsalz, $C_{12}H_5,KO,N_2(SO_3K)_4 + 7,5\,H_2O$. Lange, goldgelbe, kugelig vereinigte Nadeln, leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich.

Baryumsalz, $C_{12}H_5,HO,N_2(SO_3)_4Ba_2 + 7\,H_2O$. Gelbrother, krystallinischer Niederschlag, aus heissem Wasser in Warzen krystallisirend.

Die Lösung des Kaliumsalzes reducirt sogleich Silberlösung, wird von Zinnchlorür entfärbt und giebt mit Bromwasser einen aus Tribromphenol bestehenden Niederschlag.

Greifswald, den 28. Mai 1882.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 110, 195.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 146, 43.

258. E. Külz: Zur Kenntniss des Glycogens.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Gelegentlich einer Untersuchung[1]), welche unter Anderem die elementare Zusammensetzung und das Drehungsvermögen des Glycogens verschiedener Thiere, verschiedener Organe und in specie des Leberglycogens nach Einverleibung verschiedener sogenannter Glycogenbildner betraf, war es mir schon aufgefallen, dass Glycogen, welches nach Brücke's Methode dargestellt war, durch wiederholtes Auflösen in Wasser trotz reichlichen Zusatzes von absolutem Alkohol bisweilen nur sehr unvollständig ausfiel. Da ich in jedem einzelnen Fall über grössere Mengen verfügte und es mir weniger auf die Ausbeute als auf die möglichste Reinheit der Präparate ankam, so ging ich dem Grunde dieses Verhaltens nicht nach.

Für eine rein analytische Arbeit liess ich neuerdings eine grössere Menge Glycogen mit ganz besonderer Sorgfalt darstellen. Eine Hundeleber lieferte schliesslich 49 g. Das Präparat enthielt noch 0.16 pCt. Asche; im Uebrigen ergab die Untersuchung völlige Reinheit.

Zunächst sollte die Frage entschieden werden, ob sich eine bestimmte Menge Glycogen (0.5 resp. 1.0 g) in Wasser (100 ccm) gelöst nach der jetzt üblichen Bestimmungsmethode ohne Verlust wiedergewinnen lasse. Das Glycogen wurde bei 110° C. getrocknet. Mein Erstaunen war nicht gering, als gleich bei den ersten Versuchen selbst durch Zusatz des 4—5fachen Volumens von absolutem Alkohol (Kahlbaum) keine Fällung erzielt werden konnte. Die Versuche wurden mehrfach mit genau demselben Resultat wiederholt. Selbst nach vierzehntägigem Stehen blieb die Flüssigkeit milchig getrübt, am Boden des Glases befand sich nur ein geringer klebriger Absatz. Ich bat Herrn Collegen Böhm, der über diesen Körper eine reiche Erfahrung besitzt, zwei Fällungen vorzunehmen. Das Ergebniss war dasselbe. Das Trocknen des Glycogens bei 110° C. konnte die Fällbarkeit nicht beeinflusst haben, insofern auch dasselbe nicht getrocknete Präparat das gleiche Verhalten zeigte. Ich löste nun von einem andern bei 110° C. getrockneten Glycogenpräparat, das noch 1.3 pCt. Asche enthielt, 0.5 resp. 1.0 g in 100 ccm. Wasser. Auf Zusatz von absolutem Alkohol in üblicher Menge trat sofort die Fällung ein.

Da sich beide Glycogenpräparate lediglich durch ihren Aschegehalt unterschieden, so wurde das Präparat, welches noch 1.3 pCt. Asche enthielt, wiederholt in wenig Wasser gelöst und von Neuem durch Alkohol gefällt. Nunmehr konnte in Lösungen von 0.5 resp. 1.0 g in 100 ccm Wasser durch Alkohol keine Fällung hervorgebracht

[1]) Pflüger's Archiv XXIV und diese Berichte (Referat) XIV.

werden. Der Grund, weshalb das Glycogen unter den erwähnten Verhältnissen nicht ausfiel, liegt in der Reinheit resp. in dem zu geringen Aschegehalt des Präparates. Wenn den Lösungen, in denen die Ausfällung nicht erzielt werden konnte, eine geringe Menge Kochsalz zugesetzt wurde, so trat sofortige Fällung ein. Es genügte ein Zusatz von 0.002 g Kochsalz.

Die hier mitgetheilte Beobachtung erinnert an das Verhalten des salzfreien, löslichen Serumalbumins von Aronstein.

---

259. W. Müller-Erzbach: Die nach dem Grundsatz der kleinsten Raumerfüllung abgeleitete chemische Verwandtschaft einiger Metalle in ihren Kieselfluorverbindungen.

(Eingegangen am 3. Juni.)

Nachdem Herr C. Setterberg[1]) grössere Mengen von metallischem Cäsium dargestellt und das spezifische Gewicht desselben bestimmt hat, war es für mich von dem grössten Interesse, festzustellen, ob das von Bunsen und Kirchhoff[2]) als das elektropositivste aller Elemente bezeichnete Metall bei seiner Verbindung mit anderen Elementen eine Kontraktion würde erkennen lassen, welche nach dem für die bekannteren Verbindungsgruppen fester Körper nachgewiesenen Princip des kleinsten Raumes[3]) das Cäsium ebenfalls den übrigen Metallen voranstellt. Da die Verbindungen des Cäsiums nach ihrem spezifischen Gewicht allgemein nicht bekannt sind, so konnte ich nur an einer Gruppe, den Kieselfluormetallen, jene Prüfung ausführen. Dieselben sind freilich betreffs der Affinität der gebundenen Metalle nicht speziell untersucht, doch scheinen sie mir an die Fluormetalle sich anzuschliessen, und es ist ausserdem für die Alkalimetalle, welche diesmal mit einer Ausnahme ausschliesslich in Betracht kommen, die Reihenfolge in ihrer Verwandtschaft zu anderen Stoffen noch regelmässig konstant gefunden. Es würde deshalb nichts an dieser Verwandtschaftsabstufung geändert, wenn man sie wegen der zweibasischen Natur der Kieselflusssäure aus der Analogie mit den schwefelsauren Salzen ableiten wollte.

Weil die Bestandtheile der Silikofluoride nicht sämmtlich ihrem Volum nach bekannt sind, so habe ich, wie in früheren Fällen, jedesmal die Summe der Volume von einem Kieselfluormetall und einem

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 100.
[2]) Pogg. Ann. 113, p. 337.
[3]) Unter Anderem diese Berichte XIV, 2212.

zweiten unverbundenen Metalle mit dem Volum derselben Elemente in anderer Gruppirung verglichen, so dass im zweiten Fall das vorher unverbundene Metall Bestandtheil des Silikofluorids war. Wo sich dann das kleinere Gesammtvolum ergab, da wurde die Gruppe als durch stärkere Affinität gebunden angesehen.

Elemente nach der ersten Form verbunden	Gesammtvolum	Beobachter des specifischen Gewichts
$Cs_2 Si Fl_6 + Rb_2$ . . .	120.7 + 112.2 = 232.9	Cs 1.88 Setterberg $Cs_2 Si Fl_6$ Preis
$Rb_2 Si Fl_6 + K_2$	93.7 + 90.3 = 184.0	
$K_2 Si Fl_6 + Na_2$ . . .	82.7 + 47.3 = 130.0	
$Na_2 Si Fl_6 + Ba$. . . .	68.4 + 34.0 = 102.4	Ba nach Clarke

Elemente nach der zweiten Form verbunden	Gesammtvolum	Beobachter des specifischen Gewichts
$Rb_2 Si Fl_6 + Cs_2$ . . .	93.7 + 141.4 = 235.1	des Silikofluorids Stolba
$K_2 Si Fl_6 + Rb_2$ . . .	82.7 + 112.2 = 194.9	» . » Stolba
$Na_2 Si Fl_6 + K_2$ . . .	68.4 + 90.3 = 158.7	» » Stolba
$Ba Si Fl_6 + Na_2$ . . .	65.2 + 47.3 = 112.5	» » Stolba

Von anderen wasserfreien Kieselfluormetallen liegen Angaben über das specifische Gewicht nicht vor, die genannten folgen aber sämmtlich der früheren Regel. Ueberall ist das Volum auf der linken Seite kleiner als auf der rechten, und man erhält aus der Dichtigkeit der Komponenten demnach für die Verwandtschaft des Komplexes $SiFl_6$ die Reihenfolge Cs---Rb---Ka---Na---Ba, was nach dem früher Gesagten mit den vorliegenden Erfahrungen vollständig übereinstimmt. Auch Herr Setterberg konnte die grosse Affinität des Cäsiums zum Sauerstoff bestätigen, indem er beobachtete, dass sich das Metall beim Liegen an der Luft von selbst entzündete. Rubidiumamalgam war nach den Mittheilungen von Bunsen und Kirchhoff gegen Kaliumamalgam elektropositiv, gegen Cäsiumamalgam aber elektronegativ, wie es der Stellung in der vorstehenden Reihe entspricht.

Wenn man sich das Baryumsilikofluorid durch Natrium, die Natriumverbindung durch Kalium u. s. w. zersetzt denkt, so würde man unter immer fortgesetzter Kontraktion der Gesammtmasse als Endprodukt Kieselfluorcäsium erhalten und bei demselben, mit der Grenze der Möglichkeit weiterer Verdichtung, zugleich die der wei-

teren Umsetzung erreichen. Die Kontraktion ist ebenso wie der Unterschied in der chemischen Verwandtschaft um so grösser, je weiter zwei Glieder in der obigen Reihe von einander abstehen. Dass unter den 120 möglichen verschiedenen Anordnungen der 5 Metalle gerade diejenige für zunehmende Verdichtung gefunden wird, welche der chemischen Affinität entspricht, vermehrt abermals das schon umfangreiche Beweismaterial für den von mir behaupteten engen Zusammenhang beider Erscheinungen, und es verdient besondere Beachtung, dass selbst bei komplicirteren Verbindungen, wie den Kieselfluormetallen und den früher zusammengestellten verschiedenen Klassen von Sauerstoffsalzen, jener Zusammenhang deutlich sichtbar bleibt. Wäre die Massenverdichtung nicht eine nothwendige Voraussetzung für die Möglichkeit des chemischen Prozesses, so wäre es vollständig unbegreiflich, dass bei ganz verschiedenartig zusammengesetzten Stoffen die Volumverringerung durch den chemischen Prozess regelmässig sich zu erkennen giebt, und es würde mich im Gegentheile gar nicht befremden, wenn bei komplicirteren Verbindungen die Volumverringerung durch begleitende Erscheinungen der neuen Gruppirung mehr oder weniger verdeckt sein sollte. Dieser Fall ist jedoch bei den bisher von mir untersuchten 11 verschiedenen Klassen von Metallverbindungen noch nicht vorgekommen.

---

260. W. Will: Beitrag zur Kenntniss der Thiurethane.

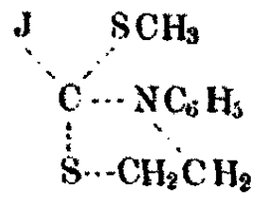
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXXIX.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Mai 1882 vom Verfasser.)
(Eingegangen am 3. Juni.)

In einer vor Kurzem mitgetheilten Arbeit [1]) habe ich die durch Einwirkung von Jodalkylen auf Sulfocarbanilid erhaltenen Basen [2]) einer näheren Untersuchung unterworfen und habe daraus durch Einwirkung von Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff Thio- und Dithiocarbaminsäureäther dargestellt, deren Verhalten einige Anhaltspunkte für die Frage der Constitution der Sulfoharnstoffe lieferte.

Die Bildung der so leicht Mercaptan abspaltenden Basen wird danach, auch wenn im Sulfoharnstoff ein doppelt gebundenes Schwefelatom vorhanden ist, ohne Annahme einer Umlagerung leicht verständlich, wenn die Addition des Jodmethyls unter Lösung der doppelten Bindung des Schwefels erfolgt, und die so gebildete unbeständige Verbindung in zweiter Linie unter Abspaltung von Jodwasserstoff zersetzt

[1]) Diese Berichte XV, 338.
[2]) Diese Berichte XII, 1485.

wird[1]). Diese Ansicht erhielt eine wesentliche Stütze dadurch, dass es bei Einwirkung des Jodmethyls auf das sicher doppelt gebundenen Schwefel enthaltende Dithiocarbaminäthylen gelang, das Zwischenprodukt:



selbst zu isoliren, und zu zeigen, dass dasselbe sehr leicht Jodwasserstoff und Mercaptan abspaltet.

Ich bin genöthigt, hier einer Bemerkung von A. Bernthsen entgegenzutreten, welche derselbe seiner gemeinschaftlich mit G. Friese veröffentlichten Mittheilung über normale Dithiurethane[2]) vorausschickt.

Zunächst glaubt er in früheren Publikationen sich das Gebiet reservirt zu haben, auf welchem sich die oben von mir erwähnten Untersuchungen bewegen und führt zum Beweise zwei Arbeiten an, deren eine (diese Berichte XII, 576) die Einwirkung von Benzylchlorid auf gewöhnlichen Sulfoharnstoff zum Gegenstand hat, und in welcher er die dabei entstehende Base weiter in ihrem Verhalten gegen Jodmethyl und Schwefelkohlenstoff zu untersuchen verspricht. Dieses im Jahr 1879 gegebene Versprechen konnte mich nicht veranlassen, das Studium der Basen aufzugeben, welche ich während meiner Bemühungen, einen tetrasubstituirten Thioharnstoff darzustellen, erhalten habe.

Die zweite von Bernthsen citirte Arbeit ist in den Verhandlungen des naturhistorischen Vereins zu Heidelberg N. F. Bd. III, Heft 1 veröffentlicht. Hier hat er seine Ansichten über die Constitution der Thiourethane und Thioharnstoffe ausgesprochen. Diese Arbeit ist, soweit mir bekannt ist, nach Veröffentlichung meiner ersten Mittheilung erschienen und erst nach Vollendung der zweiten[3]) mir zu Händen gekommen. Als etwas mir Neues und sehr Willkommenes habe ich derselben die Nomenklatur entnommen, kann aber deswegen meine Versuche nicht nur als weiteren Aufbau Bernthsen'scher Ansichten und von ihm geschaffener Grundlagen ansehen, wie derselbe das darzustellen bemüht ist.

Ich habe mich bestrebt, die an das Gebiet streifenden Arbeiten von Wallach[4]), Liebermann[5]), Bernthsen[6]), sowie die Analogien

---

[1]) Wallach. Diese Berichte XI, 1590.

[2]) Diese Berichte XV, 563.

[3]) Ich habe über die Resultate derselben schon in der Sitzung vom 12. December der chemischen Gesellschaft in Berlin referirt.

[4]) Diese Berichte XII, 1061; XI, 1590.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 207, 154.

[6]) Diese Berichte XII, 575; Ann. Chem. Pharm. 192, 197.

in den betreffenden Reaktionen anzuführen und glaube dabei letzteren genügend berücksichtigt zu haben. Warum Hr. Bernthsen hervorhebt, dass ich bei dem Studium der fraglichen Verbindungen mich der nämlichen Reaktionen bedient habe, welche er ebenfalls angewandt hat, ist schwer einzusehen, da diese Reaktionen, wie er ja selbst angiebt[1]), keineswegs von ihm herrühren, sondern weit früher von anderen Chemikern[2]) aufgefunden und benutzt worden sind.

Im Uebrigen stimmen meine Ansichten mit den von Bernthsen ausgesprochenen völlig überein und werden auch durch die im Nachfolgenden als Anhang zu meiner letzten Mittheilung angeführten Versuche, wie mir scheint, bestätigt.

Phenyldithiurethan $S = C<^{N C_6 H_5 H}_{S C_2 H_5}$.

Zunächst habe ich die Darstellung des Aethyläthers der Phenyldithiocarbaminsäure wiederholt, von welchem ich früher nur sehr geringe Mengen erhalten hatte. Man gewinnt ihn leicht, wenn man wie bei der Darstellung des Methyläthers[3]) verfährt, indem man die aus Jodäthyl und Sulfocarbanilid entstehende Base mit Schwefelkohlenstoff bei 150—160° im Einschlussrohr 3 Stunden erhitzt, das Produkt mit Salzsäure übersättigt und im Wasserdampfstrom destillirt. Der Aether ist etwas mit Wasserdämpfen flüchtig, weshalb man die Destillation unterbricht, wenn das übergegangene Oel zu erstarren beginnt. Der Rückstand wird in mässig warmem Alkohol aufgenommen und die Lösung langsam verdunstet. Das Phenyldithiurethan scheidet sich in sehr schön ausgebildeten farblosen Tafeln aus, welche bei 60° schmelzen.

Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_9 H_{11} N S_2$	Gefunden
S = 32.49 pCt.	32.50

Der Aether ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Von concentrirter Schwefelsäure wird er ohne Zersetzung aufgenommen und durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. Er ist löslich in Alkalien. Durch längere Einwirkung concentrirten Alkalis, sofort beim Erwärmen, wird Mercaptan abgespalten. Alkoholisches Ammoniak oder Anilin bewirken beim Kochen Entwickelung von Mercaptan und Bildung von Monophenylthioharnstoff (Schmp. 154°) resp. Thiocarbanilid. Für sich

[1]) Diese Berichte X, 1242.
[2]) Hofmann. Diese Berichte II, 460.
Hobrecker. Diese Berichte II, 689.
Merz und Weith. Diese Berichte III, 25.
[3]) Diese Berichte XV, 342.

erhitzt, liefert der Körper Phenylsenföl und Aethylmercaptan. Aus alkalischer Bleilösung scheidet er sofort Schwefelblei ab.

Hofmann hat dasselbe Urethan früher[1]) durch längeres Erwärmen von Phenylsenföl und Aethylmercaptan dargestellt, aber nicht näher untersucht. Er giebt den Schmelzpunkt zu 56°, also etwas niedriger, was sich wohl durch die Schwierigkeit, den Körper durch Umkrystallisiren vollständig vom Senföl zu befreien, erklärt. Ich habe diese Versuche wiederholt. Gleiche Moleküle Phenylsenföl und Aethylmercaptan wurden 5 Stunden auf 150° erhitzt und dem Reaktionsprodukt das Phenyldithiourethan durch Schütteln mit ganz verdünntem Alkali entzogen. Aus dem Filtrat wurde es durch Salzsäure sofort in reinen Krystallen (Schmp. 60°) gefällt.

Auf gleiche Weise wurde das

Phenyldithiocarbaminamyl

dargestellt.

Werden gleiche Moleküle Phenylmercaptan und Amylsenföl längere Zeit in einer Einschlussröhre auf 160° erwärmt, so erstarrt beim Erkalten der Röhreninhalt zu einer blättrigen Krystallmasse, die nur abfiltrirt und einmal aus Alkohol umkrystallisirt werden darf, um den Aether sofort rein zu erhalten. Derselbe schmilzt bei 71°, ist löslich in verdünntem Alkali und zeigt genau dieselben Reaktionen wie der Methyl- resp. Aethyläther der Dithiocarbaminsäure.

Rathke[2]) hat zuerst darauf aufmersam gemacht, dass Substanzen, welche die Gruppe $C{=}S$ und den Anilinrest NC_6H_5H enthalten, wie die aromatischen Thioharnstoffe und das Phenylxanthogenamid $\left(S{=}C{<}^{NC_6H_5H}_{OCH_3}\right)$, im Gegensatz zu den analogen Sauerstoffverbindungen von Kalilauge gelöst werden. Er hat darin eine Bestätigung für die Annahme einer Schwefelwasserstoffgruppe in den Thioharnstoffen erblickt[3]).

Liebermann[4]) hat die Xanthogenamide der Phenyl- und Tolylreihe einer näheren Untersuchung unterworfen und gezeigt, dass sie in Alkali löslich sind, Silbersalze bilden und wenn Jodmethyl auf die alkalische Lösung oder diese Salze einwirkt, in Methyläther übergeführt werden, welchen die Constitution $C{<}^{NC_6H_5}_{SCH_3}_{OC_2H_5}$ zukommt. Hiernach

---

[1]) Diese Berichte II, 117.
[2]) Diese Berichte XII, 772.
[3]) Diese Berichte XIV, 640.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 207, pg. 121.

schreibt er auch dem Silbersalz die Constitution $C\begin{<}{l}NC_6H_5\\SAg\\OC_2H_5\end{>}$ zu und hält für das Phenylxanthogenamid selbst die Constitution $C\begin{<}{l}NC_6H_5\\SH\\OC_2H_5\end{>}$ nicht für unwahrscheinlich, so dass dasselbe aus Phenylsenföl und Alkohol unter Lösung der doppelten Bindung des Schwefels, nicht der des Stickstoffs (wie früher angenommm wurde) gebildet worden sei.

Dieser Ansicht ist Bernthsen[1]) entgegengetreten, der auf die Analogie im Verhalten der Xanthogenamide und Dithiourethane mit den von O. Wallach dargestellten Isothiamiden hinweist, und wie letzterer das Natronsalz der Thiamide $R-C{=}S\begin{<}{l}NRNa\end{>}$, so das Silbersalz des Phenylxanthogenamids als $S{=}C\begin{<}{l}NC_6H_5Ag\\OC_2H_5\end{>}$ auffasst.

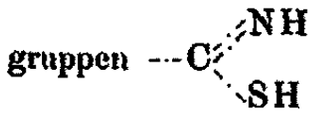
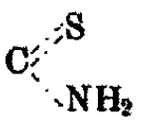
Ich habe dann[2]) mittelst der Schwefelkohlenstoffreaktion aus Phenylimidophenylcarbaminmethyl und -Aethyl den Methyl- und Aethyläther der Phenyldithiocarbaminsäure (das Phenyldithiourethan) und als ersten völlig substituirten Aether dieser Säure das Phenyldithiocarbaminäthylen dargestellt, und glaube, dass aus dieser Bildungsweise, bei welcher die Phenylimidgruppe durch Schwefel ersetzt wurde, die Constitution $S{=}C\begin{<}{l}NC_6H_5H\\SC_2H_5\end{>}$ u. s. w., also die von Bernthsen befürwortete, gefolgert werden darf, wenigstens wenn man nicht eine Umlagerung annehmen will, eine Annahme, zu welcher das Verhalten gegen Kaliumhydrat oder Jodmethyl nach Vorstehendem nicht nöthigt.

Dies gilt natürlich auch für die Xanthogenamide (Liebermann's Thiourethane $S{=}C\begin{<}{l}NC_6H_5H\\OC_2H_5\end{>}$).

Ich habe versucht, aus dem Phenyldithiurethan ein Silbersalz und einen Methyläther, wie sie derselbe aus den Xanthogenamiden erhalten hat, darzustellen. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung des Urethan's eine mit Alkohol versetzte möglichst neutrale Silberlösung, so fällt in der That in weissen Nadeln ein Salz aus, das sich aber schon beim Trocknen in Senföl und Mercaptan zersetzt. Erwärmt man die Lösung des Phenyldithiurethans gelinde mit Quecksilberoxyd, so scheidet sich sofort Mercaptansilber aus, indem der Geruch nach Phenylsenföl auftritt. Diese so leicht eintretende Mercaptanentwickelung gestattete auch nicht die Bildung eines Aethers.

---

[1]) Verhandl. des naturhist. Vereins zu Heidelberg. N. F. III. Bd. I.
[2]) Diese Berichte XV, 342.

Bernthsen hat in Gemeinschaft mit G. Friese das Aethylphenyldithiurethan, also einen völlig durch einwerthige Alkoholradikale substituirten Aether der Dithiocarbaminsäure gewonnen, und beabsichtigt ebenso einen normalen, völlig alkylirten Thioharnstoff darzustellen. Er hofft zeigen zu können, dass die Thioharnstoffe und Thiourethane diesen völlig substituirten und deshalb der Constitution nach ganz sicher bestimmten Verbindungen im chemischen Verhalten entsprechen. Ich kann diese Hoffnung nicht theilen, da die völlig substituirten Dithiurethane und Xanthogenamide, wie aus Liebermann's, Bernthsen's und meiner letzten Mittheilung und aus der nachstehenden Arbeit über die entsprechenden Tolylverbindungen hervorgeht, sich so ganz anders, wie die nicht vollständig substituirten verhalten. Im Gegensatz zu letzteren sind die ersteren unzersetzt oder fast unzersetzt flüchtig, geben mit alkalischer Bleilösung keine Schwefelreaktion mehr (oder wenigstens erst nach Zusatz von Natriumamalgam) und lösen sich nicht in Alkali. Sie geben mit Jodmethyl beständigere Additionsprodukte. Die völlig substituirten Thioharnstoffe lassen sich wahrscheinlich durch Kochen mit alkalischer Bleilösung nicht mehr entschwefeln. Auch ich glaube mit Bernthsen, dass Verbindungen, in welchen die Atomgruppen  und  vorhanden sind, gegen alkalische Bleilösung und wie ich vermuthe, gegen Alkalien und gegen Jodmethyl sich gleich verhalten werden.

Hiernach wird sich für die nicht vollständig substituirten Verbindungen ein besserer Beweis für das Vorhandensein eines doppelt gebundenen Schwefelatoms, als der, welcher sich aus der Ersetzung einer Imidgruppe durch Schwefel ergiebt, kaum finden lassen.

Im Anschluss an meine frühere Mittheilung möchte ich noch anführen, dass, analog, wie nach Andreasch [1]) Sulfhydantoïn aus Cyanamid und Thyoglycolsäure entsteht, das Phenylimidophenylcarbaminthiomethyl, durch längeres Stehenlassen eines Gemenges gleicher Moleküle von Carbodiphenylimid und Aethylmercaptan, also der Bestandtheile, in welche es beim Erhitzen zerfällt, synthetisch dargestellt werden kann. Das Reaktionsprodukt wird mit Alkohol ausgekocht. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten eine Base, die nach Ueberführung in das salzsaure Salz und Fällung der wässrigen Lösung desselben mit Natriumcarbonat in den früher beschriebenen [2]) Nadeln (Schmelzpunkt 73°) erhalten wird. Beim Auskochen mit Alkohol bleibt ein Körper zurück, der sich sehr leicht in Benzol löst, mit Alkohol aus dieser Lösung wieder ausgefällt werden kann, bei 142° schmilzt

[1]) Diese Berichte XIII, 1423.
[2]) Diese Berichte XIV, 1490.

und mit Salzsäure ausgekocht Carbanilid liefert. Derselbe war bei der geringen Menge, welche mir bis jetzt zur Verfügung stand, von einer Spur eines schwefelhaltigen Produktes (1 pCt. Schwefel) nicht zu befreien. Die Analyse lieferte Zahlen, welche annähernd auf Carboditolylimid stimmen. Die Untersuchung des Körpers ist noch nicht abgeschlossen.

---

261. W. Will und O. Bielschowski: Einwirkung von Jodalkylen auf Ditolylthioharnstoffe.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCXC.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 22. Mai von W. Will.)

(Eingegangen am 3. Juni.)

Die Resultate, welche das Studium der aus Jodalkylen und Thioharnstoffen der Phenylreihe entstehenden Verbindungen ergeben hat[1]), haben uns veranlasst, die Untersuchung auf die Thioharnstoffe der Tolylreihe und zwar zunächst der Para- und Orthoverbindungen auszudehnen. Es hat sich gezeigt, dass die Einwirkung der in der Phenylreihe beobachteten ganz analog verläuft.

Es bilden sich beim Digeriren der Thioharnstoffe mit den Jodalkylen die halogenwasserstoffsauren Salze schön krystallisirender Basen. Die Methyl- und Aethylbasen spalten beim Erhitzen leicht Mercaptan ab; die Aethylenbasen sind unzersetzt flüchtig. Durch Behandeln mit Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff im Einschlussrohr werden aus den Basen Aether der Tolylcarbaminthio- und -dithiosäure erhalten, unter denen wieder die Methyl- und Aethyläther leicht in Mercaptan und Tolylcyanat resp. Tolylsenföl gespalten werden, während die Aethylenäther unzersetzt flüchtig sind. Tolyldithiocarbaminäthylen vereinigt sich wiederum mit Jodmethyl und bildet damit eine schön krystallisirende Verbindung, die ihrerseits wieder leicht Jodmethyl und Mercaptan abspaltet.

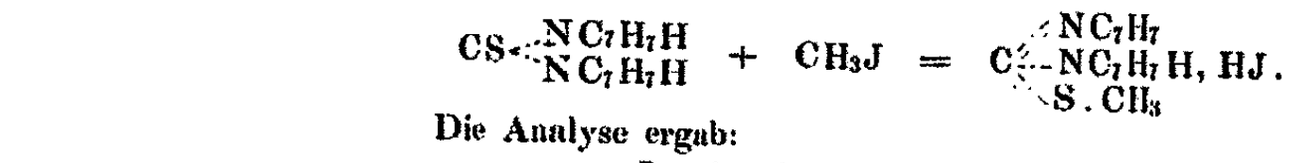
p-Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl, $C\begin{cases} NC_7H_7 \\ -NC_7H_7H \\ S.CH_3 \end{cases}$

Gleiche Moleküle Paraditolylthioharnstoff und Jodmethyl werden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, bis das Ganze zu einer harten weissen Krystallmasse, dem jodwasserstoffsauren Salz der Base erstarrt. Dasselbe wird in viel siedendem Wasser gelöst

---

[1]) W. Will; diese Berichte XIV, 1485 und XV, 338.

und mit überschüssigem Natriumcarbonat gefällt. Die Base wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält sie in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 128°. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:



Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2S$		Gefunden
C_{16}	71.11	71.1
H_{18}	6.67	7.6
N_2	10.37	—
S	11.85	11.93
	100.00.	

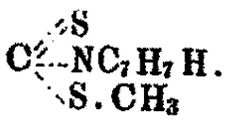
Die Base löst sich leicht in Schwefelsäure, etwas schwerer in Salzsäure. Das salzsaure Salz schmilzt bei 173°.

Ber. für $C_{16}H_{18}N_2S.HCl$		Gefunden
Cl	11.5	11.3 pCt.

Das schwefelsaure Salz schmilzt bei 155—156°.

Ber. für $C_{16}H_{18}N_2S.H_2SO_4$		Gefunden
SO_3	21.7	22.5 pCt.

Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Schon beim Umkrystallisiren macht sich ein deutlicher Mercaptangeruch bemerkbar. Für sich erhitzt spaltet sie Methylmercaptan ab, das durch Ueberführung in seine Quecksilberverbindung identificirt wurde. Im Rückstand bleibt eine dickflüssige Substanz, welche bei hoher Temperatur destillirt werden kann. Sie erstarrt im Kühler zu einer krystallinischen Masse, welche bei 60° schmilzt und ist mit dem früher beschriebenen Carboditolylimid identisch [1]). Mit Alkali oder Salzsäure übergossen geht dasselbe vollständig in Ditolylharnstoff (Schmelzp. 257°) über. Schon beim Kochen mit alkoholischem Kali spaltet sich Mercaptan ab, indem sich zugleich Ditolylharnstoff bildet. Beim Kochen mit Anilin entsteht Phenylditolylguanidin. (Schmelzp. 73°.)

Tolyldithiocarbaminmethyl, 

Wird die Methylbase mit Schwefelkohlenstoff (10 g derselben auf 3.2 CS_2) drei Stunden auf 150—170° im Einschlussrohr erhitzt und das Reaktionsprodukt, eine zähe, stark nach *p*-Tolylsenföl riechende Flüssigkeit nach Zusatz von verdünnter Salzsäure mit Wasserdämpfen

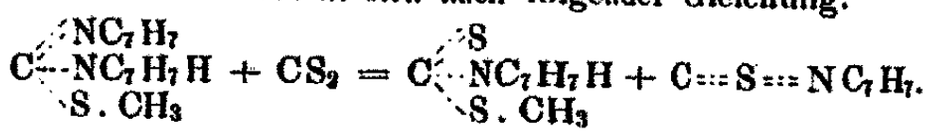
[1]) Diese Berichte XIV, 1485.

destillirt, so bleibt nach Entfernung des Senföls im Rückstand ein bald erstarrendes Oel, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

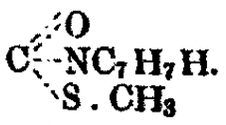
Man erhält schöne Prismen vom Schmelzpunkt 84°, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz leicht und fällt auf Wasserzusatz unverändert wieder aus. Sie ist etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_9H_{11}NS_2$		Gefunden
S	32.48	33.06 pCt.

Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Beim Erhitzen für sich spaltet sich der Aether in Methylmercaptan und Paratolylsenföl, mit alkoholischem Ammoniak liefert er unter Mercaptanentwickelung Monotolylthioharnstoff (Schmp. 188°), mit Toluidin Ditolylthioharnstoff (Schmp. 176°), mit alkoholischem Kali und Bleinitrat gekocht scheidet er Schwefelblei aus. In verdünnter, kalter Natronlauge löst sich der Aether auf und wird durch Säuren wieder unverändert gefällt. Hierdurch lässt er sich leicht von etwa noch anhaftendem Senföl trennen. Ammoniakalische Silberlösung fällt aus der alkoholischen Lösung des Aethers ein Silbersalz, das sich sehr leicht in Mercaptansilber und *p*-Tolylsenföl zersetzt.

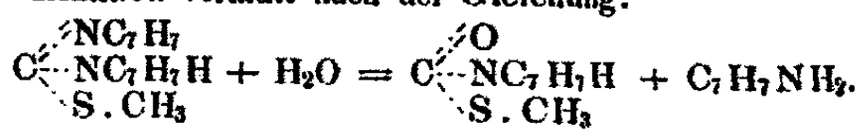
p-Tolylcarbaminthiomethyl, 

Erhitzt man die Methylbase mit dem vier- bis fünffachen Gewicht 20procentiger Schwefelsäure 3 Stunden im Einschlussrohr auf 160—180°, so scheidet sich aus der wässrigen Lösung, in welcher neben noch unzersetztem Salz der Methylbase schwefelsaures Toluidin nachgewiesen wurde, eine krystallinische Masse ab. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet sie farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 107°.

Die Analyse ergab:

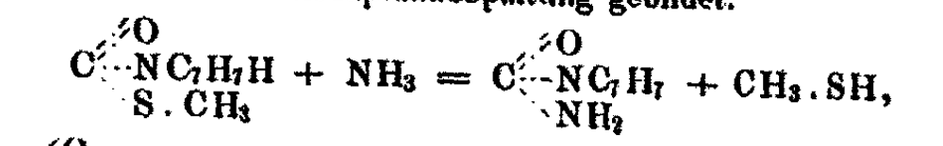
Ber. für $C_9H_{11}NSO$		Gefunden
S	17.06	17.03 pCt.

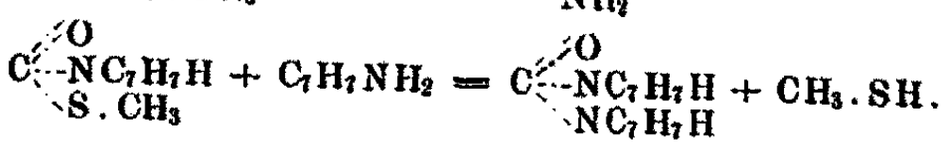
Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

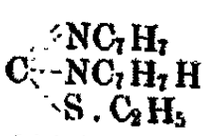


Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien. Er giebt beim Erwärmen mit Alkali und Bleinitrat keine Schwefelreaktion, spaltet aber dabei Mercaptan ab.

Beim Kochen mit Ammoniak wird Monotolylharnstoff, mit Toluidin Ditolylharnstoff unter Mercaptanabspaltung gebildet.





p-Tolylimidotolylcarbaminthioäthyl, 

Wie Jodmethyl wirkt Jodäthyl auf den *p*-Ditolylthioharnstoff unter Bildung eines Salzes, aus dessen wässriger Lösung die freie Base mit Natriumcarbonat gefällt wird. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 87°.

Die Analyse ergab:

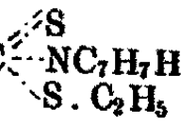
Ber. für $C_{17}H_{20}N_2S$		Gefunden
C_{17}	71.83	71.62 pCt.
H_{20}	7.04	7.80 »
N_2	9.86	— »
S	11.27	11.41 »
	100.00	

Die Base bildet mit Schwefelsäure und Salzsäure schön krystallisirende, in Wasser schwer lösliche Salze. Das salzsaure Salz schmilzt bei 180°.

Ber. für $C_{17}H_{20}N_2S.HCl$		Gefunden
Cl	11.07	11.04 pCt.

In ihren Reaktionen zeigt sie sich der beschriebenen Methylbase durchaus analog. Bei der trocknen Destillation spaltet sie sich in Carboditolylimid und Aethylmercaptan.

Sie ist aus diesen beiden Spaltungsprodukten synthetisch dargestellt worden, indem man beide mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken liess. Das Produkt wurde mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und aus dem Filtrat die Base mit Alkali gefällt. Sie schmilzt bei 87° und verhält sich genau wie die aus Jodmethyl und *p*-Ditolylthioharnstoff gewonnene Base.

p-Tolyldithiocarbaminäthyl, 

(*p*-Tolyldithiourethan).

Die Aethylbase wird durch Schwefelkohlenstoff bei 160° im zugeschmolzenen Rohr unter Abspaltung von Paratolylsenföl zersetzt. Das entstandene Urethan kann von dem Senföl entweder durch

Destillation mit Wasserdämpfen getrennt werden, wobei zu berücksichtigen ist, dass auch das Urethan etwas mit Wasserdämpfen flüchtig ist, oder zweckmässiger durch Ausschütteln des Reaktionsproduktes mit ganz verdünntem Alkali und Fällen des Filtrats mit Salzsäure. Man muss rasch arbeiten, weil durch Alkali schon in der Kälte Mercaptan entwickelt wird. Man erhält das Urethan nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein in bei 74° schmelzenden Nadeln.

Ber. für $C_{10}H_{13}NS_2$	Gefunden
S 30.34	30.70 pCt.

Der Aether ist nicht unzersetzt flüchtig. Er zerfällt beim Erhitzen in Aethylmercaptan und *p*-Tolylsenföl, giebt mit alkoholischer Bleilösung erwärmt Schwefelblei, mit Silber- oder Quecksilberlösung bildet er die betreffenden leicht zersetzlichen Salze und verhält sich auch sonst dem Methyläther in jeder Beziehung analog.

p-Tolylcarbaminthioaethyläther, (Tolylthiurethan). $C\begin{cases} O \\ NC_7H_7H \\ S.C_2H_5 \end{cases}$

Fünf Gramm der Aethylbase werden mit der etwa fünffachen Menge 20procentiger Schwefelsäure drei Stunden auf 200° erhitzt. Es bildet sich neben schwefelsaurem *p*-Toluidin, das die Röhre mit Krystallblättchen erfüllt, das in Wasser unlösliche Urethan, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 79° erhalten wird.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{10}H_{13}NSO$	Gefunden
S 16.41	16.62 pCt.

Es wird für sich erhitzt in Tolylcyanat und Aethylmercaptan zersetzt, liefert, mit Metallsalzen erwärmt, Niederschläge der betreffenden Mercaptide, giebt mit alkalischer Bleilösung keine Schwefelreaktion.

Wir haben das *p*-Tolylurethan synthetisch aus halbgeschwefeltem Chlorkohlensäureäther und *p*-Toluidin dargestellt. Das überschüssige Toluidin wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei das oben beschriebene Tolylthiurethan zurückbleibt.

$$O=C\begin{cases} Cl \\ S.C_2H_5 \end{cases} + C_7H_7NH_2 = O=C\begin{cases} NC_7H_7H \\ S.C_2H_5 \end{cases} + HCl.$$

Das Urethan ist in Alkali unlöslich, bildet beim Erwärmen mit Jodmethyl und Alkali keinen Methyläther und unterscheidet sich hierdurch von dem von Liebermann[1]) untersuchten isomeren Tolylthiurethan $S=C\begin{cases} NC_7H_7H \\ OC_2H_5 \end{cases}$, welches nach der von Bernthsen[2]) vorgeschlagenen Nomenklatur als *p*-Tolylxanthogenamid zu bezeichnen wäre.

[1]) Annal. 207, p. 121.

[2]) Bernthsen, Annal. 211, p. 96.

p-Tolylimidotolylcarbaminthiaethylen, 

p-Ditolylthioharnstoff löst sich beim Erwärmen mit Aethylenbromid (gleiche Moleküle) zunächst vollständig auf. Erhitzt man stärker, so entwickelt sich reichlich Bromwasserstoffsäure und aus dem Rückstand wird durch Auskochen mit *salzsäurehaltigem* Wasser und Fällen des Filtrats mit Natronlauge die Base in Krystallkrusten abgeschieden, welche nach dem Reinigen durch Krystallisation aus siedendem Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 112° erhalten werden.

Analyse:

Ber. für $C_{17}H_{18}N_2S$		Gefunden
C_{17}	72.34	72.52 pCt.
H_{18}	6.38	7.05 »
N_2	9.93	— »
S	11.35	11.81 »
	100.	

Die Base wird nur schwer von kaltem, leichter von heissem Alkohol gelöst. Sie ist sehr leicht in Salzsäure und Schwefelsäure löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt beim Eindampfen der wässrigen Lösung in wasserfreien Prismen, Schmelzpunkt 219°. Aus der Lösung in Schwefelsäure krystallisirt ein saures Salz ($C_{17}H_{18}N_2S \cdot H_2SO_4$, Schmelzpunkt 194°).

	Berechnet	Gefunden
SO_3	21.05	21.8 pCt.

Sie ist unzersetzt flüchtig. Durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak wird sie nicht verändert. Sie zeichnet sich also gegenüber den beschriebenen Methyl- und Aethylverbindungen durch grosse Beständigkeit aus (siehe die analogen Verbindungen in der Phenylreihe).

Concentrirte Salpetersäure und Brom wirken heftig ein.

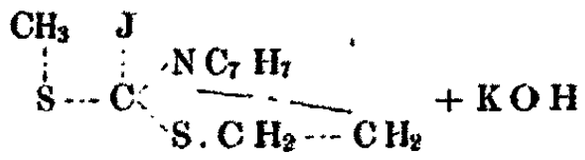
p-Tolyldithiocarbaminäthylen, 

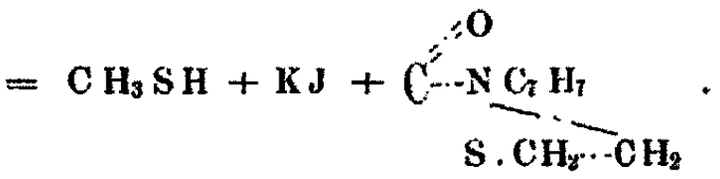
Schwefelkohlenstoff wirkt auf die Base, wenn man sie damit bei einer Temperatur von 210° im Einschlussrohr digerirt. Das Reaktionsprodukt, welches auch bei sehr langem Erhitzen stets noch unzersetzte Base enthält, wird mit Salzsäure versetzt und das gebildete *p*-Tolylsenföl mit Wasserdämpfen übergetrieben. Im Rückstand bleibt das *p*-Tolyldithiocarbaminäthylen als eine dunkel gefärbte Krystallmasse,

die aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Hierdurch erhält man schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 126°.

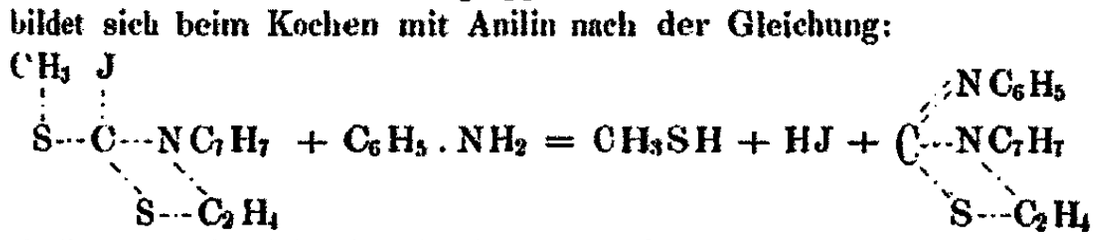
Ber. für $C_{10}H_{11}NS_2$	Gefunden
S 30.62	30.58 pCt.

Der Aether ist unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien, löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung. Er destillirt bei hoher Temperatur, giebt mit alkoholischer Bleilösung keine Schwefelreaktion. Dagegen tritt dieselbe sofort bei Zusatz von Natriumamalgam ein. Alkoholisches Kali und alkoholisches Ammoniak wirken beide nicht merklich ein. Mit Jodmethyl (gleiche Moleküle) mässig erwärmt vereinigt sich dasselbe zu einer in Prismen krystallisirenden, bei 107° schmelzenden Verbindung. Dieselbe ist unlöslich in Wasser und Säuren, zersetzt sich sehr leicht schon beim Kochen mit Wasser, schneller bei Anwendung von Alkalien oder Silberoxyd unter Bildung von Mercaptan und Abspaltung von Jod, indem der Aethylenäther der Carbaminthiosäure entsteht.

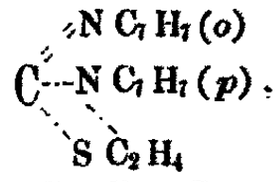




Ammoniak, Anilin und die Toluidine wirken auf die Jodverbindung, indem die betreffenden Imidgruppen an den Kohlenstoff treten. So bildet sich beim Kochen mit Anilin nach der Gleichung:



ein Phenylimidotolylcarbaminäthylen, das in schönen, seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 128° krystallisirt, bei Einwirkung von *p*-Toluidin entsteht das oben beschriebene *p*-Tolylimidotolylcarbaminäthylen, mit *o*-Toluidin eine damit isomere Verbindung



welche bei 82° schmilzt. Alle diese Basen sind unzersetzt flüchtig und liefern schön krystallisirende Salze.

Bei gemässigter Oxydation durch ganz verdünnte Salpetersäure oder durch Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird

das eine Schwefelatom durch Sauerstoff ersetzt, indem sich gleichzeitig Schwefelsäure bildet.

Auf diese Weise, wie auch durch Kochen der Jodverbindung mit freien Alkalien, erhält man das

p-Tolylcarbaminthiäthylen, $C\begin{cases} O \\ NC_7H_7 \\ S.C_2H_4 \end{cases}$.

Dasselbe entsteht, ausser auf die vorbeschriebene Methode, wenn die Aethylenbase mit 20procentiger Schwefelsäure auf 200° erhitzt wird.

Es scheidet sich dabei aus der wässrigen Lösung, in welcher neben unzersetzter Base schwefelsaures Toluidin nachgewiesen wurde, als ein Oel aus, das mit Alkohol aufgenommen und fraktionirt mit Wasser gefällt wird. So erhält man die Verbindung krystallisirt in langen, feinen Nadeln, welche bei 88° schmelzen. Sie ist unzersetzt flüchtig, wird durch Kochen mit Alkalien nicht zersetzt und bildet kein Jodmethyladditionsprodukt. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien, wird sie von concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung gelöst und kann durch Wasser unverändert abgeschieden werden.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{11}NSO$	Gefunden
C	62.176	61.830 pCt.
H	5.669	6.30 »

Wie im Vorstehenden in der Parareihe, haben wir die Versuche in der Orthoreihe durchgeführt und die den beschriebenen Körpern analogen Verbindungen dargestellt. Da die Reaktionen ganz ebenso verlaufen, so geben wir hier nur kurz die dargestellten Verbindungen an.

Aus Jodmethyl und *o*-Ditolylthioharnstoff entsteht; *o*-Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl, $C\begin{cases} NC_7H_7H \\ NC_7H_7 \\ S.CH_3 \end{cases}$, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 60°.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2S$	Gefunden
C	71.11	71.084 pCt.
H	6.66	6.77 »

Aus Jodäthyl und *o*-Ditolylthioharnstoff entsteht: *o*-Tolylimidotolylcarbaminthioäthyl, $C\begin{cases} NC_7H_7H \\ NC_7H_7 \\ S.C_2H_5 \end{cases}$. Nadeln vom Schmelzpunkt 51°.

	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2S$	Gefunden
C	71.83	71.61 pCt.
H	7.04	7.32 »

Beide Basen zersetzen sich beim Erhitzen in Methyl- resp. in Aethylmercaptan und *o*-Carboditolylimid, eine über 300° destillirende, nicht zum Krystallisiren zu bringende Masse, welche in Benzol leicht löslich ist. Aus dieser Lösung fällt trocknes Salzsäuregas farblose Krystalle des salzsauren Salzes.

Wässrige Salzsäure führt das *o*-Carboditolylimid unter Wärmeentwicklung in *o*-Ditolylthioharnstoff (Schmp. 243°) über.

Aus den Basen entstehen beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130 — 140° die Aether der *o*-Tolylcarbaminthiosäure.

o-Tolylcarbaminthiomethyl, $C\begin{cases}O\\ N\,C_7H_7H\\ S\,.\,CH_3\end{cases}$, krystallisirt in Blättchen. Schmelzpunkt 70°.

o-Tolylthiurethan, $C\begin{cases}O\\ N\,C_7H_7H\\ S\,.\,C_2H_5\end{cases}$. Glänzende Tafeln. Schmelzpunkt 66°.

Durch Schwefelkohlenstoff werden die Basen bei 160° in *o*-Tolyldithiocarbaminsäureäther verwandelt.

o-Tolyldithiurethan, $C\begin{cases}S\\ N\,C_7H_7H\\ S\,.\,C_2H_5\end{cases}$, krystallisirt in dicken Prismen. Schmelzpunkt 72°.

Aethylenbromid vereinigt sich mit *o*-Ditolylthioharnstoff unter Bromwasserstoffabspaltung zu dem bromwasserstoffsauren Salz des *o*-Tolylimidotolylcarbaminthioäthylens,

$$C\begin{cases}N\,C_7H_7\\ =N\,C_7H_7\\ S\,.\,C_2H_4\end{cases},$$

das in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 91° krystallisirt.

	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2S$	Gefunden
C	72.340	71.9 pCt.
H	6.38	6.63 »

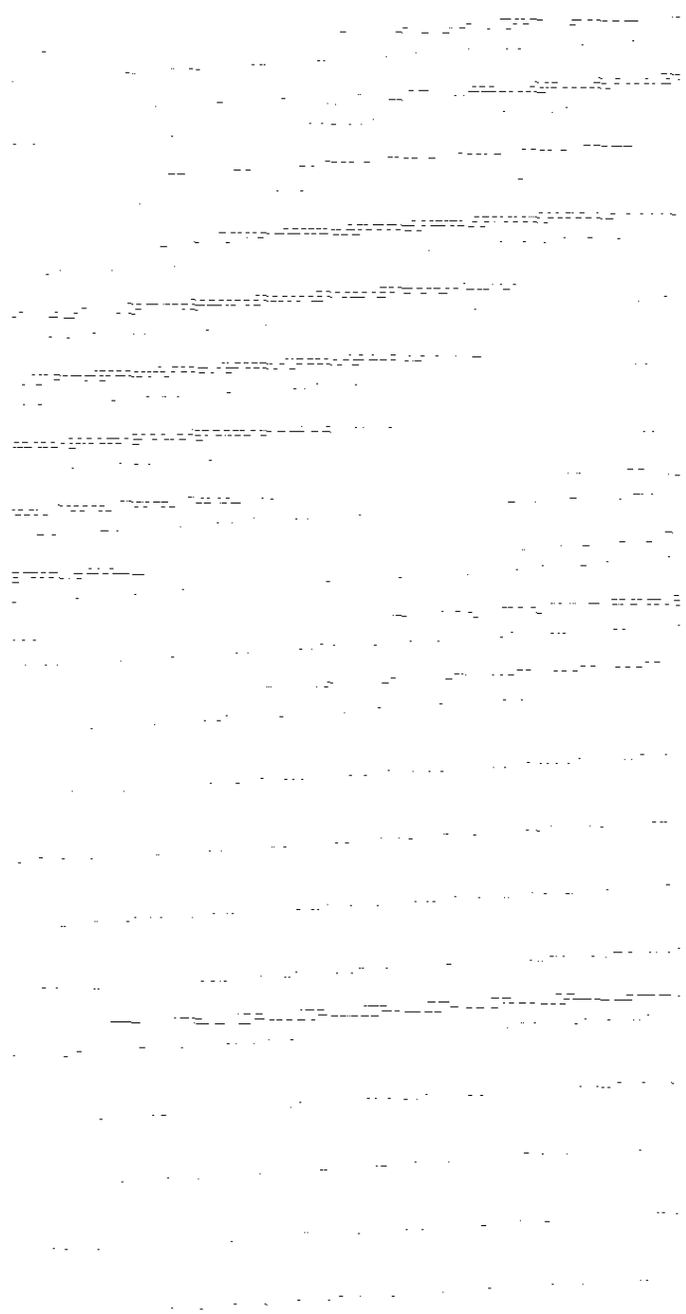
Die Base ist unzersetzt flüchtig.

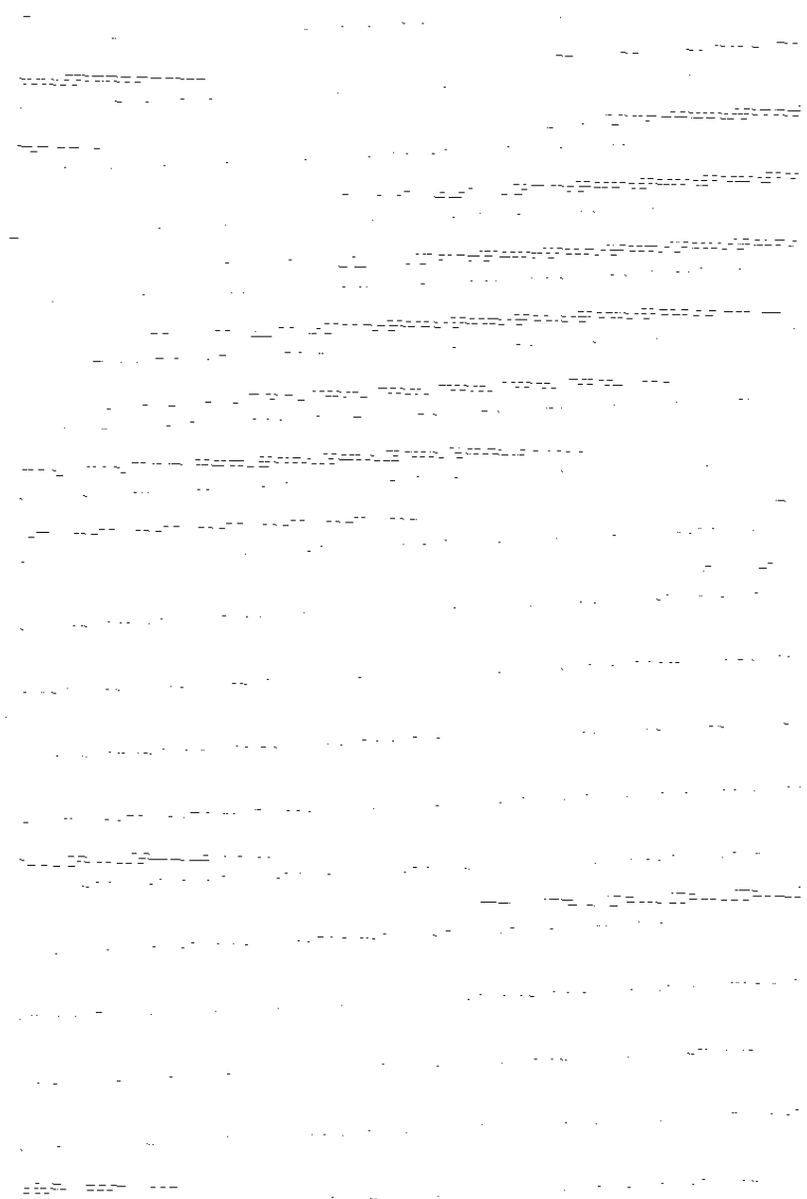
Durch Schwefelkohlenstoff wird sie bei 200° unter Abspaltung von *o*-Tolylsenföl in *o*-Tolyldithiocarbaminäthylen,

$$C\begin{cases}S\\ =N\,C_7H_7\\ S\,.\,C_2H_4\end{cases},$$

übergeführt. Dasselbe schmilzt bei 129°.

	Ber. für $C_{10}H_{11}NS_2$	Gefunden
S	30.62	30.71 pCt.





also das Anhydrid der Dimethylfumarsäure ist. Ein weiterer Beweis hierfür wird wohl durch Ueberführung in Dimethylbernsteinsäure zu geben sein. Die diesbezüglichen Versuche sind im Gange und ich werde über die Resultate später Mittheilung machen.

Die Constitution eines Dimethylfumarsäureanhydrid für die Verbindung $C_6H_6O_3$ hatte ich aus meinen Versuchen abgeleitet, als ich auf die von Weidel beschriebene Pyrocinchonsäure aufmerksam wurde. Durch eine Dampfdichtebestimmung ermittelte Weidel[1]) für diese die Zusammensetzung $C_6H_6O_3$, während er früher[2]) die Molekülgrösse $C_{10}H_{10}O_5$ annahm. Die wenigen Angaben, welche Weidel über die Eigenschaften der Säure und ihrer Salze macht, stimmen mit meinen Beobachtungen überein, abgesehen von Abweichungen, welche wohl auf geringe Verunreinigungen in Weidel's Säure zurückzuführen sind, so der Schmelzpunkt 91° statt 96° und der Siedepunkt 213—215° statt 223°. Bei den charakteristischen Merkmalen ist kein Zweifel an der Identität der Verbindungen möglich. Auch die Bildung von Essigsäure bei der Oxydation hat Weidel beobachtet, über die Natur der Pyrocinchonsäure und ihre Basicität hat er sich auf Grund der Molekulargrösse $C_6H_6O_3$ nicht geäussert, nach dem oben Gesagten ist sie das Anhydrid einer zweibasischen Säure, für welche man zweckmässig die Bezeichnung Pyrocinchonsäure beibehält.

Der empirische Zusammenhang der Pyrocinchonsäure mit Cinchonsäure und Cinchomeronsäure lässt sich nach Weidel durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\underset{\text{Cinchomeronsäure}}{C_7H_5NO_4} + H_2O + H_2 = NH_3 + \underset{\text{Cinchonsäure}}{C_7H_6O_5}$$

$$\underset{\text{Cinchonsäure}}{C_7H_6O_5} = \underset{\text{Pyrocinchonsäure}}{C_6H_6O_3} + CO_2$$

Die Cinchomeronsäure ist zweibasisch. Aus Weidel's Analysen der Salze der Cinchonsäure $C_7H_6O_5$ ($C_7H_6O_5 . Ag_2O$ gefunden Ag. 52.62, berechnet 53.73; $C_7H_6O_5 . CuO$, gefunden Cu 25.02 und 25.11, berechnet 25.45; $C_7H_6O_5 . CaO$ Ca . gefunden 17.80 und 17.68, berechnet 17.69) ergiebt sich, dass auch diese das Anhydrid einer zweibasischen Säure ist, da die Salze ganz analog denen der Pyrocinchonsäure gebildet sind.

In welcher Form die bei dem Uebergang der Cinchonsäure in Pyrocinchonsäure austretende Kohlensäure oder deren Elemente in ersterer Säure enthalten sind, muss vorläufig unentschieden bleiben. Die Entstehung eines Carboxyl in Gegenwart von nascirendem Wasser-

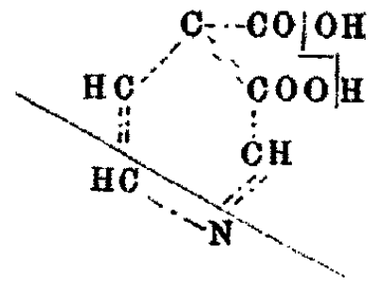
---

[1]) Diese Berichte XII, 1147.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 173, 107.

stoff, sei es in der gewöhnlichen Form, oder wie in den Lactonen, oder in dem Lactid gebunden, ist gleich unwahrscheinlich, und wir kennen keine anderen Bindungsformen, welche unter irgend welchen Reaktionsbedingungen eine Kohlensäureabspaltung voraussehen lassen.

Nimmt man die von Skraup[1]) aufgestellte Formel für die Cinchomeronsäure[2]) an, so lässt sich, mit Uebergehung von dem noch wenig untersuchten Zwischenprodukt der Cinchonsäure, ihre Spaltung in dem folgenden Schema andeuten:



Auch die von Schwanert[3]) unter dem Namen Metacamphresinsäure unvollkommen beschriebene Säure, für welche die Formel $C_{10}H_{10}O_5$ aufgestellt ist, dürfte, namentlich in Anbetracht des dem Terpentinöl nahe stehenden Ausgangsprodukts, des Camphers, und der gleichen Entstehungsweise kaum etwas anderes sein, als Pyrocinchonsäureanhydrid. Ebenso ist wohl die neben Metacamphresinsäure nach Schwanert entstehende Pyrocamphresinsäure nur unreines Pyrocinchonsäureanhydrid. Ob die Camphresinsäure, die Muttersubstanz der oben genannten beiden Säuren, welche nach Kachler kein einheitlicher Körper ist, vielleicht Cinchonsäure enthält, hoffe ich demnächst entscheiden zu können.

Die von Fittig[4]) untersuchte Xeronsäure, $C_8H_{12}O_4$, ist das vollkommene Analogon der Dimethylfumarsäure (Pyrocinchonsäure). Sie selbst ist nicht beständig, sondern zerfällt aus ihren Salzen abgeschieden in Wasser und Anhydrid, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist; die Calcium- und Baryumsalze der Xeronsäure sind, wie die der

---

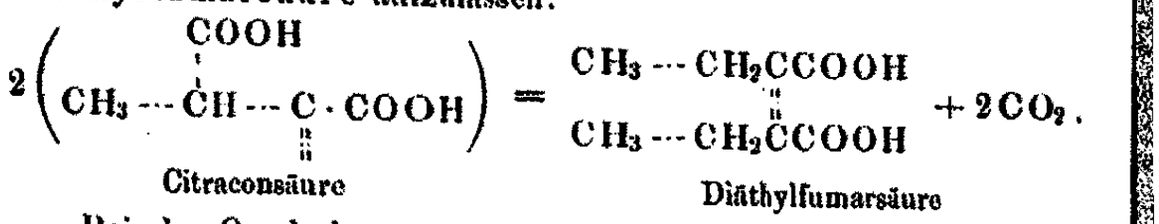
[1]) Monatsh. für Chemie 1880, 806.

[2]) Die Bibasicität der Cinchomeronsäure erhält sich in den aus ihr entstehenden beiden Säuren, auffallend aber ist, dass in jener keine Neigung zur Anhydridbildung vorhanden sein soll. Skraup giebt für sie den Schmelzpunkt 158—159° und beobachtet bei dem Schmelzen lebhafte Gasentwickelung, während die anderen Beobachter einen viel höheren Schmelzpunkt (249—251°) fanden. Haben die Letzteren den Schmelzpunkt des Anhydrids beobachtet und beruht die beobachtete Gasentwickelung auf Wasserabspaltung, oder liegt ein Druckfehler vor?

[3]) Ann. Chem. Pharm. 128, 85.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 188, 59.

Pyrocinchonsäure, in kaltem Wasser löslicher als in heissem. Man dürfte daher veranlasst sein, ihr auch eine analoge Constitution zuzuschreiben und da sie aus Citraconsäure entsteht, liegt es nahe, sie als Diäthylfumarsäure aufzufassen:



Citraconsäure — Diäthylfumarsäure

Bei der Oxydation müsste die Xeronsäure dann 2 Moleküle Propionsäure liefern.

---

263. W. Roser: Ueber die Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 2. Juni.)

Die freiwillige Abspaltung von Wasser aus einer zweibasischen Säure, wie sie bei der in der vorhergehenden Mittheilung erwähnten Dimethylfumarsäure stattfindet und auch schon früher bei Xeronsäure[1]) (Diäthylfumarsäure?) und Diphenylfumarsäure[2]) beobachtet wurde — auch Cinchonsäure gehört hierher — erinnert an das Verhalten der γ-Oxysäuren, welche Wasser abspalten und in Lactone übergehen. Diese sind nach ihrer Constitution »innere Säureäther«, welche Benennung der noch gebräuchlichen »inneren Anhydride« unbedingt vorzuziehen ist. Ihnen an die Seite stellen sich die »inneren Amide«, als welche man z. B. Oxindol, Isatin bezeichnen kann; ein dahin gehöriger Körper der Fettreihe ist kürzlich von L. Haitinger[3]) aus Glutaminsäure, einer γ-Amidosäure, erhalten worden und aus diesem bildete sich beim Erhitzen Pyrrol[4]). Die »inneren Anhydride« der vier oben erwähnten Säuren gehören einer dritten Classe von Verbindungen an, für deren bestimmte Abgrenzung von den Anhydriden, welche aus mehrbasischen Säuren bei der Destillation entstehen, wir vorläufig keine Merkmale kennen; auf die leichte Anhydridbildung der Citraconsäure, Brom und Chlorcitraconsäure will ich nur hinweisen.

---

[1]) Annalen 188, 159.

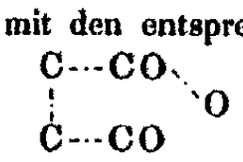
[2]) Reimer, diese Berichte XIII, 743.

[3]) Monatsh. f. Chem. 1882, 228.

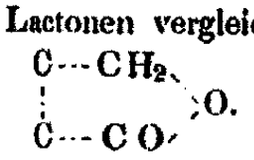
[4]) Auch die von Pinner (diese Berichte VV, 584) dargestellte Mesitylsäure ist nach seinen Untersuchungen ein inneres Amid.

Es scheint, dass jede zu einer Carboxylgruppe in γ-Stellung (vielleicht auch δ-Stellung in Anbetracht, z. B. der Anhydridbildung der Glutarsäure beim Erhitzen und des Pyridins, welches gewissermaassen homolog dem Pyrrol ist) befindliche Hydroxyl- oder Amidgruppe zu mehr oder weniger leicht [1]) erfolgender Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls Veranlassung giebt, ganz abgesehen von Substitutionen innerhalb des Lactonringes.

In diesem Sinne kann man die dem Bernsteinsäureanhydrid näheren Homologen [2]) mit den entsprechenden Lactonen vergleichen:



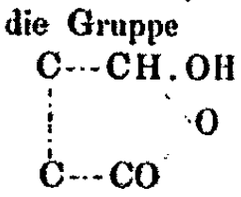
Anhydride.



Lactone.

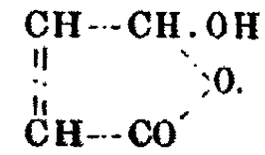
Die Anhydride erscheinen darnach als substituirte Lactone, die ersteren enthalten die Carboxylgruppe CO an Stelle des in den letzteren Methylens, und man gelangt durch eine solche Auffassung zu einem weiteren Gesichtspunkt, betreffend den intramolekularen Wasseraustritt.

Zwischen den Anhydriden und Lactonen existiren Körper einer mittleren Oxydationsstufe, welche als γ-Oxylactone aufgefasst werden können und in denen die Gruppe



enthalten ist. Ihre Entstehung kann man erwarten durch Wasserabspaltung aus γ-Dioxysäuren oder aus den diesen entsprechenden Aldehydsäuren durch Umlagerung resp. Aufnahme und Wiederabgabe von Wasser.

Ein Körper dieser Klasse ist wahrscheinlich der von Limpricht dargestellte sogenannte Halbaldehyd der Fumarsäure, nämlich Oxycrotonlacton:



Dieser Halbaldehyd, das Bromprodukt $C_4H_3BrO_2$ und die durch Reduktion aus ihnen entstehenden Verbindungen sollen auf ihre Lactonnatur geprüft werden.

[1]) Nicht jede γ-Oxysäure spaltet freiwillig Wasser ab, wie z. B. die Zuckersäure und die aus Chlorhydrin mit Cyankalium entstehende β-γ-Dioxybuttersäure.

[2]) Man unterscheidet passend Homologe der Malonsäure und der Bernsteinsäure.

264. Victor Meyer und Alois Janny: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Aceton.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Um die Resultate, welche wir beim Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf substituirte Acetone (Bichlor- und Nitrosoaceton) erhalten haben[1]), für die Beurtheilung der Constitution des Nitrosoacetons verwerthen zu können, war es nothwendig, die Muttersubstanz der Acetoximsäure kennen zu lernen und zu ermitteln, wie sich die einfachsten Acetone gegen Hydroxylamin verhalten. Hierbei haben wir gefunden, dass das Aceton mit äusserster Leichtigkeit von Hydroxylamin angegriffen und glatt in einen Körper von höchst charakteristischen Eigenschaften übergeführt wird.

Vermischt man eine wässrige Lösung von Hydroxylamin (salzsaures Hydroxylamin, mit genau der äquivalenten Menge zehnprocentiger Sodalösung versetzt) mit Aceton und überlässt das Gemenge sich selbst, so ist nach 24 Stunden der Geruch des Acetons verschwunden. Extrahirt man nun mit Aether, so hinterlässt dieser beim Verdunsten blendend weisse, harte, äusserst flüchtige Prismen, welche, von etwas Feuchtigkeit durch Absaugen befreit, das Produkt der Reaktion im chemisch reinen Zustande darstellen.

Die einmal destillirte Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für C_3H_7NO
C	49.39	49.31 pCt.
H	9.95	9.59 »
N	19.19	19.18 »
O	—	21.92 »

Die Dampfdichte wurde im Anilindampf bestimmt:

	Gefunden	Berechnet für C_3H_7NO.
Dampfdichte	2.57	2.53

Die Substanz, welche wir, wegen ihrer nahen Beziehungen zur Acetoximsäure, und da sie keine sauren Eigenschaften besitzt, vorläufig Acetoxim nennen wollen, entsteht also nach der Gleichung:

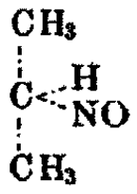
$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + NH_3O = H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CNHO. \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Das Acetoxim bildet farblose, durchscheinende Prismen, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Petroleumäther äusserst leicht löslich und hinterbleibt beim raschen Verdunsten des Lösungsmittels in ausge-

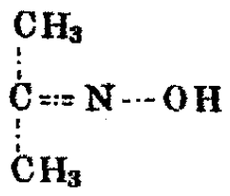
[1]) Diese Berichte XV, 1166, 1167.

zeichnet schönen Krystallen. Es schmilzt bei 59—60° C. und destillirt ohne Zersetzung bei 134.8° C. (Thermometer ganz im Dampf, Barometerstand beim Versuche 728 mm). Das Destillat erstarrt beim Abkühlen augenblicklich zur weissen Krystallmasse. Der Körper reagirt neutral. Er wird seiner neutralen wässrigen Lösung durch Aether leicht entzogen, nicht aber, wenn dieselbe mit Kali oder mit Schwefelsäure versetzt ist. Er ist, wie schon erwähnt, äusserst leicht flüchtig, beim Liegen über Schwefelsäure im Uhrglase und ebenso beim Stehen an der Luft verdunstet er rasch, ja selbst mit Aetherdämpfen verflüchtigt es sich nicht unerheblich, so dass beim Arbeiten mit demselben leicht Verluste entstehen. Er besitzt einen schwachen, angenehmen, an Chloral erinnernden Geruch. Wegen der grossen Flüchtigkeit der Substanz gelingen die Elementaranalysen nur bei Anwendung einer sehr langen Schicht von Kupferoxyd und Kupfer, und muss die Verbrennung langsam geleitet werden, da sonst leicht unverbrannte Substanz in die vorgelegten Apparate destillirt.

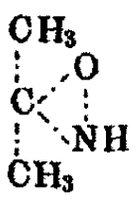
Für einen Körper von der Formel $(CH_3)_2 = C(NHO)$ sind 3 Constitutionsformeln möglich, nämlich:



(Nitrosopropan)



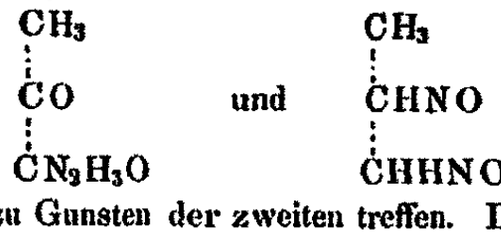
(Oximidopropan)



(Anhydramid des Amidoisopropylalkohols)

Welche von diesen dem Acetoxim zukommt, werden wir durch ein eingehendes Studium seiner Reactionen zu entscheiden suchen. Ebenso beabsichtigen wir, die Einwirkung des Hydroxylamins auf andere Acetone und auf Aldehyde zu untersuchen und bemerken mit Bezug darauf vorläufig, dass Aldehyd und Chloral leicht auf Hydroxylamin einwirken und gut charakterisirte, stickstoffhaltige Produkte geben.

Bindende Schlüsse bezüglich der Constitution des »Nitrosoacetons« werden sich mit Hülfe der Acetoximbildung erst ziehen lassen, wenn die Constitution des Acetoxims aufgeklärt sein wird. Dennoch können wir, auf Grund der heut mitgetheilten Reaction, schon jetzt zwischen den beiden Formeln[1]) der »Acetoximsäure«:



die Entscheidung zu Gunsten der zweiten treffen. Denn bei der ausserordentlichen Leichtigkeit, mit der Hydroxylamin auf den Acetonsauer-

[1]) Diese Berichte XV, p. 1166, 1167.

stoff einwirkt, kann nicht angenommen werden, dass es denselben im Bichloraceton und Nitrosoaceton intakt lässt. Da nun ferner durch die Bildung ein und derselben Substanz (Acetoximsäure) bei Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitrosoaceton und auf Dichloraceton nachgewiesen ist, dass die stickstoffhaltigen Gruppen der Acetoximsäure mit derjenigen des Nitrosoacetons identisch sind, so reducirt sich die Aufgabe, die Constitution des Nitrosoacetons festzustellen, auf die Ermittelung der chemischen Natur des Acetoxims; je nachdem in diesem die Gruppe CH(NO), C=N—OH oder $C<\overset{O}{\underset{NH}{}}>$ angenommen wird, muss auch das Nitrosoaceton im einen oder anderen Sinne formulirt werden[1]).

Zürich, im Mai 1882.

---

265. M. Ceresole: Ueber Nitrosoaceton und Acetessigsäure.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Hr. S. Wleügel hat gelegentlich seiner Arbeiten über den Nitrosoacetessigester im hiesigen Laboratorium die interessante Beobachtung gemacht, dass das von V. Meyer und J. Züblin auf etwas mühsamem Wege dargestellte Nitrosoaceton in grosser Menge aus Acetessigester durch Einwirkung wässeriger Alkalien und salpetriger Säure erhalten werden kann.

Da diese Bedingungen denen ganz ähnlich sind, unter welchen V. Meyer seiner Zeit den Nitrosoacetessigester erhielt, so war es wünschenswerth den wesentlichen Factor ausfindig zu machen, dessen Mitwirkung die Bildung einerseits des Nitrosoacetons, andererseits des Nitrosoacetessigesters zur Folge hat. Die diesbezüglichen Versuche ergaben, dass ein anscheinend geringfügiger Unterschied in der Art des Arbeitens den Erfolg nach der einen oder nach der anderen Richtung leitet.

Löst man nämlich 4.5 g Acetessigester in einer Auflösung von 2.1 g Kali in 80 ccm Wasser, giebt 2.5 g Natriumnitrit, in 10 ccm Wasser gelöst hinzu, säuert alsdann die Lösung an, macht alkalisch und wieder sauer (stets unter Abkühlung) und schüttelt dann mit Aether aus, so erhält man Nitrosoacetessigester.

---

[1]) Die Frage, ob im Nitrosoaceton die Gruppe CH(NO) oder eine der beiden Oximidgruppen vorkommt, hoffe ich durch Behandlung von Nitrosoacetonsilber mit Jodmethyl entscheiden zu können. Ist der so entstehende Methyläther vom Nitrosomethylaceton $CH_3\cdots CO\cdots CH(NO)\cdots CH_3$ verschieden, so ist die Annahme einer NO-Gruppe in den Nitrosoketonen ausgeschlossen.

V. Meyer.

Lässt man dagegen die Auflösung des Acetessigesters in der verdünnten Kalilauge 24 Stunden stehen, und verarbeitet sie erst dann, wie eben angegeben, so bekommt man unter reichlicher Kohlensäureentwickelung Nitrosoaceton, welches alsbald krystallisirt und von etwas beigemengtem Oel [Acetessigäther und Nitrosoacetessigäther] leicht durch Pressen befreit wird.

Es verhält sich somit eine frisch bereitete Lösung von Acetessigester in verdünnter Kalilauge entschieden anders als eine solche, die längere Zeit sich selbst überlassen war: erstere reagirt stark alkalisch, und liefert mit salpetriger Säure Nitrosoacetessigester; letztere hingegen liefert mit salpetriger Säure Kohlensäure und Nitrosoaceton und reagirt neutral oder höchstens schwach alkalisch.

Die Substanz nun, welche sich in der einen Tag gestandenen, alkalischen Acetessigesterlösung befindet, ist das Kaliumsalz einer Säure, die ich, nach ihren Eigenschaften und der Zusammensetzung ihres Baryumsalzes, für die bisher noch nicht dargestellte Säure des Acetessigesters, $CH_3\cdots CO\cdots CH_2\cdots COOH$, halte. Um dieselbe zu gewinnen, löst man 4.5 g Acetessigester (den man von stets darin vorkommender Dehydracetsäure durch Destillation mit Wasser und Baryumcarbonat befreit hat) in einer Lösung von 2.1 g Kali in 80 ccm Wasser, lässt die Flüssigkeit 24 Stunden stehen und säuert mit Schwefelsäure an. Dann wird mit Aether ausgeschüttelt und dieser unter sorgfältiger Vermeidung jeglicher Ueberhitzung abdestillirt. Die hinterbleibende Mischung der neuen Säure und unveränderten Acetessigesters wird mit Wasser und Baryumcarbonat verrieben, wobei die Säure als Baryumsalz in Lösung geht, der Acetessigester aber zurückbleibt. Die Lösung des Bariumsalzes wird durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether von gelöstem Acetessigester befreit, und sodann möglichst rasch im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei allerdings schon, wenngleich in geringem Maasse, eine Abspaltung von Baryumcarbonat stattfindet. In Folge dessen wurde der Baryumgehalt nicht constant, stets aber nahe der für acetessigsaures Baryum berechneten Zahl (40.4 pCt.) gefunden. Eine solche Zersetzung tritt auch beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen des Salzes für sich ein und ist mit Entwickelung von starkem Acetongeruch verbunden.

Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser äusserst leicht löslich und hygroskopisch. Mit Silbernitrat giebt es keinen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung. Das Zinksalz zeigt ganz ähnliche Eigenschaften.

Die freie Säure, durch Zerlegung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether bereitet und über Schwefelsäure getrocknet, bildet eine dickliche, farblose mit Wasser in allen

Verhältnissen mischbare Flüssigkeit von stark saurer Reaktion, welche schon unter 100° unter stürmischer Entwickelung von Kohlensäure und von Acetongeruch zersetzt wird. Die Säure löst Calcium- und Baryumcarbonat unter Aufschäumen. Mit salpetriger Säure giebt sie momentan und glatt Kohlensäure und Nitrosoaceton.

Es ist anzunehmen, dass die neue Säure identisch mit der Eisenchlorid rothfärbenden Substanz ist, welche Tollens[1]) im Harne bei diabetischer Acetonurie beobachtet hat und von welcher er vermuthet, dass sie Acetessigsäure sei.

Ich beabsichtige diese Säure sowie ihre Homologen einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

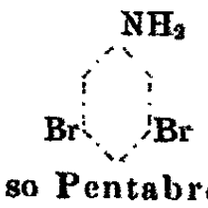
266. Carl Langer: Ueber Gesetzmässigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine. II.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte habe ich mir erlaubt, auf eine Gesetzmässigkeit bei der Substitution aromatischer Amine aufmerksam zu machen und meine zur Prüfung derselben unternommenen Versuche mitzutheilen.

In allen Fällen bestätigte sich die Regel, dass in der Ortho- und Parastellung ein- oder zweifach substituirte Aniline noch so viel Atome Chlor und Brom aufnehmen können, als zur Bildung eines trisubstituirten Anilins erforderlich ist, dass dagegen an den Metaplätzen befindliche Substituenten keinen Einfluss auf die weitere Substitution ausüben, so dass die meta-substituirten Aniline stets noch 3 Atome Chlor oder Brom, wie das Anilin selbst, aufnehmen.

Von besonderem Interesse war es nun, die an beiden Metaplätzen substituirten Aniline in dieser Hinsicht zu untersuchen; es war zu erwarten, dass sich so eine allgemeine Darstellungsmethode fünffach substituirter Aniline, die ja aus Anilin selbst nicht zu erhalten sind, ergeben werde. Bisher lag in dieser Richtung nur ein Versuch vor. Körner untersuchte die Einwirkung von Brom auf symmetrisches Dibromanilin



und in der That erhielt er so Pentabromanilin $C_6Br_5-NH_2$.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 209, 30.

Es war nun zu prüfen, ob sich in analogen Fällen gleiches zeigen werde, ob also das symmetrische Dibromanilin beim Chloriren ebenfalls 3 Atome Chlor- und das symmetrische Dichloranilin beim Bromiren und Chloriren noch 3 Brom- resp. 3 Chloratome aufnehmen werde. Zu diesem Zwecke habe ich die folgenden Versuche angestellt.

6. Einwirkung von Chlor auf symmetrisches Dibromanilin.

Die mühsame Darstellung des symmetrischen Dibromnitrobenzols ($NO_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 5$) geschah in bekannter Weise durch Nitriren von Acetanilid, Reindarstellung des Paranitraanilins, Bromiren des letzteren und Eliminirung der Amidogruppe. Das so erhaltene Dibromnitrobenzol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das entstandene Zinndoppelsaz mit Natronlauge zerlegt, das Dibromanilin mit Ligroïn ausgeschüttelt und durch Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt. Es hatte den Schmelzpunkt 56°.

Zur Chlorirung wurde das symmetrische Dibromanilin in Essigsäure gelöst und Chlor eingeleitet. Dabei färbt sich die Lösung violett und geht dann allmählich durch blau und grün in lichtroth über, in welchem Stadium reichliche Mengen feiner Nadeln abgeschieden werden. Diese wurden aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Der entstandene Körper bildet feine weisse Nadeln, ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und hat den Schmelzpunkt 227°. Die Analyse ergab:

Cl	42.41 pCt.
Br	29.57 »

Dieser Chlor- und Bromgehalt stimmt nicht auf Trichlordibromanilin, sondern eher auf Tetrachlormonobromanilin

Ber. für $C_6NH_2Cl_4Br$

Cl	45.80 pCt.
Br	25.80 »

Es waren offenbar zunächst, wie erwartet, 3 Chloratome eingetreten, dann aber war weiter ein Bromatom durch Chlor verdrängt worden, und das analysirte Produkt war ein Gemisch von Tetrachlormonobromanilin und Trichlordibromanilin, welches letztere offenbar primär gebildet war. Diese beiden Körper scheinen jedoch schwer zu trennen zu sein, denn trotz wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol ergab die zweite Analyse nur wenig andere Zahlen:

	Gefunden
Cl	43.21 pCt.
Br	28.76 »

Bei einer zweiten Chlorirung in Eisessiglösung habe ich daher, um ein Verdrängen von Brom durch Chlor zu vermeiden, den Chlorstrom unterbrochen, als sich erst wenig Nadeln ausgeschieden hatten,

dann mit Wasser gefällt und den ausgefallenen Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 238.5, die leichter löslich in Alkohol und Aether sind als der zuvor besprochene Körper. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6NH_2Cl_3Br_2$		Gefunden
Cl	30.04	30.71 pCt.
Br	45.98	45.13 »
	76.02	75.84 pCt.

Der vorliegende Körper war also in der That das erwartete fünffach substituirte Anilin, nämlich Trichlordibromanilin, entstanden durch Eintritt von 3 Chloratomen in ein Molekül Dibromanilin. Es bestätigt sich also die Regel auch hier vollkommen.

Trichlordibrombenzol.

Durch Behandeln des Trichlordibromanilins mit Amylnitrit wurde Trichlordibrombenzol gewonnen. Dasselbe bildet kleine, feine Nadeln, ist leicht löslich in kochendem Alkohol und hat den Schmelzpunkt 149°.

Ber. für $C_6HCl_3Br_2$		Gefunden
Cl	31.37	31.42 pCt.
Br	47.12	46.91 »
	78.49	78.33 pCt.

7. Einwirkung von Chlor auf symmetrisches Dichloranilin. Pentachloranilin.

Meine nächsten Versuche bezweckten das symmetrische Dichloranilin



in der gleichen Art zu untersuchen. Es war zu erwarten, dass es beim Chloriren das bisher fast gar nicht untersuchte Pentachloranilin, beim Bromiren Dichlortribromanilin liefern werde. Der Versuch hat diese Annahmen bestätigt.

Das Ausgangsmaterial ist auch hier nur auf mühsamem Wege zu erhalten, der durch die Etappen: Acetanilid, Nitroacetanilid, Paranitranilin, Dichlorparanitranilin, symmetrisches Dichlornitrobenzol bezeichnet wird. Das letztere wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Lösung ward mit Natronlauge im Ueberschusse versetzt und mit Ligroïn ausgeschüttelt. Das erhaltene Dichloranilin wurde aus Ligroïn umkrystallisirt und hatte den richtigen Schmelzpunkt 50.5°.

Die Substitution wurde in ätherischer Lösung durch Einleiten von Chlor vorgenommen. Die Lösung färbt sich grün und es fällt ein Körper aus, der sich beim weitern Einleiten von Chlor wieder löst. Sobald alles gelöst war, wurde der Chlorstrom unterbrochen, der

Aether abgedunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper bildet lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 235°. Er ist löslich in Aether, Alkohol, etwas weniger in Ligroïn.

	Ber. für $C_6Cl_5NH_2$	Gefunden
Cl	66.85	66.46 pCt.
N	5.28	5.55 »

Der erhaltene Körper war daher in der That das erwartete Pentachloranilin; somit nimmt das symmetrische Dichloranilin, gerade wie Anilin selbst, 3 Chloratome auf.

Ueber das Pentachloranilin findet sich in der Literatur bisher nur eine Angabe von Jungfleisch, der dasselbe durch Reduktion von Pentachlornitrobenzol erhielt. Ueber seine Eigenschaften hat er aber nichts angegeben.

Es schien interessant, zu prüfen, welchen Verlauf die weitere

Einwirkung von Chlor auf Pentachloranilin

nehmen werde. Ich fand, dass in Eisessig suspendirtes Pentachloranilin beim weiteren Einleiten von Chlor sich wieder löst, und dass Wasser aus dieser Lösung einen Körper fällt, der, mit Ligroïn ausgeschüttelt und mehrmals aus Ligroïn umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 106° zeigt. Der Körper ist in Alkohol sehr leicht löslich und wird durch Wasser wieder gefällt. Beim längeren Kochen mit Alkohol scheidet sich ein Oel ab, das beim Abkühlen erstarrt. Die Substanz enthält keinen Stickstoff und krystallisirt aus Ligroïn in dicken, weingelben Säulen. Die Analyse ergab:

		Ber. für C_6Cl_6O
Cl	70.91	70.76 pCt.
C	24.23	23.92 »
H	0.4	

Diese Zahlen stimmen, wenn man den gefundenen Wasserstoffgehalt als irrelevant ansieht, am besten für die Formel C_6Cl_6O. Es scheint also ein Körper ähnlich dem von Benedikt dargestellten Pentabromphenolbrom [Unterbromigsäureperbromphenyläther] $C_6Br_5---O---Br$ entstanden zu sein. Dafür spricht, dass der Körper beim Erhitzen Chlor entwickelt, und seine Umwandlung beim Kochen mit Alkohol. In Kalilauge löst sich der Körper nicht auf, was dahin deutet, dass der Wasserstoff im Hydroxyl durch Chlor ersetzt sei.

8. Einwirkung von Brom auf symmetrisches Dichloranilin.

Symmetrisches Dichloranilin wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung mit einem Ueberschusse von Bromwasser versetzt. Die ausgeschiedenen weissen Flocken wurden abgesogen und einigemale aus kochendem Alkohol, in dem sie ziemlich löslich sind, umkrystallisirt. In kaltem Alkohol löst sich der Körper nur sehr schwer. Die so erhaltenen schönen, weissen Nadeln zeigen einen Schmelzpunkt von 219.5°.

Ber. für $C_6NH_3Cl_2Br_3$		Gefunden
Cl	17.78	17.84 pCt.
Br	60.15	60.13 »
	77.93	77.97 pCt.

Das symmetrische Dichloranilin nimmt also auch beim Bromiren mit einem Ueberschusse von Bromwasser 3 Bromatome auf und bildet Tribromdichloranilin, $C_6Br_3Cl_2NH_2$.

Tribromdichlorbenzol.

Das erhaltene Tribromdichloranilin wurde mittelst Amylnitrit in Tribromdichlorbenzol übergeführt, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, feine, kleine Nadeln bildet, die bei 121° schmelzen.

Ber. für $C_6HCl_2Br_3$		Gefunden
Br	62.50	62.65 pCt.
Cl	18.53	18.48 »
	81.03	81.13 pCt.

Zum Schlusse möchte ich noch alle mir bekannten Thatsachen zusammenstellen, welche die in der Einleitung dargelegte Gesetzmässigkeit bestätigen. Ich glaube, dass die Zahl derselben gross genug ist, um die Regel als bewiesen betrachten zu können.

A. Facta, die beweisen, dass ein- und zweifach substituirte Aniline mit nicht substituirten Metaplätzen gerade noch so viel Halogen-Atome aufnehmen, als erforderlich sind, um sich zu Trisubstitutionsprodukten des Anilins zu ergänzen:

Orthochloranilin	giebt beim	Bromiren	Dibromorthochloranilin. *
Parachloranilin	»	»	Dibromparachloranilin (Hofmann).
Parachloranilin	»	Chloriren	Trichloranilin. *
Orthobromanilin	»	Bromiren	Tribromanilin (Körner).
Parabromanilin	»	Bromiren	Tribromanilin (Körner).
Parabromanilin	»	Chloriren	Dichlorparabromanilin (Fittig und Büchner).
Orthonitranilin	»	»	Dichlororthonitranilin. *
Paranitranilin	»	»	Dichlornitranilin (Körner).
Orthonitranilin	»	Bromiren	Dibromnitranilin (Körner).
Paranitranilin	»	»	Dibromnitranilin (Wurster und Wölting).
Parachlornitranilin . . . . $NH_2 : Cl : NO_2 = 1:4:2$	»	»	Chlorbromnitranilin (Körner).

* Die von mir ausgeführten Versuche.

B. Facta, die beweisen, dass bereits vorhandene, zum Amid in Metastellung befindliche Substituenten die Aufnahme von noch weiteren 3 Halogenatomen nicht beeinträchtigen.

Metachloranilin	giebt beim	Chloriren	Tetrachloranilin (Beilstein und Kurbatow).
Metachloranilin	»	Bromiren	Tribrommetachloranilin.
Metabromanilin	»	»	Tetrabromanilin (Wurster und Nölting).
Metanitranilin	»	»	Tribrommetanitranilin (Körner).
Metanitranilin	»	Chloriren	Trichlormetanitranilin.
Symmetrisches Dibromanilin	»	Bromiren	Pentabromanilin (Körner).
Dibromanilin . . . . . ($NH_2 : Br_2 = 1:2:5$)	»	»	Tetrabromanilin (Körner).
Symm. Dibromanilin . . .	»	Chloriren	Trichlordibromanilin.
Dichloranilin . . . . . ($NH_2 : Cl_2 = 1:2:5$)	»	»	Tetrachloranilin (Beilstein und Kurbatow).
Symm. Dichloranilin . . .	»	»	Pentachloranilin.
Symm. Dichloranilin . . .	»	Bromiren	Tribromdichloranilin.
Bromnitranilin . . . . . ($NH_2 : Br : NO_2 = 1:3:6$)	»	»	Tribromnitranilin. (Körner.)

Diese Gesetzmässigkeit besteht somit allgemein in der Anilinreihe, wenn es sich um die Substituenten Chlor, Brom und die Nitrogruppe handelt.

Für andere substituirende Gruppen kann vorläufig eine gleichartige Regel nicht allgemein aufgestellt werden.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

Referate.

Anorganische Chemie.

Ueber Elektrolyse von D. Tommasi (*Compt. rend.* 94, 1051). Durch eine Reihe von Versuchen wird zu erweisen gesucht, dass beim Durchgang eines galvanischen Stroms durch mehrere Elektrolyte Zersetzung eintritt, wenn die durch die galvanische Batterie erzeugte Wärmemenge gleich ist der durch die Zersetzung und durch die Ueberwindung sämmtlicher Widerstände verbrauchten Wärmemenge. So vermag der Strom von 2 Daniell'schen Elementen, welche 2×49 Cal. erzeugen, in 2 Voltametern (10procentige Schwefelsäure) keine Zersetzung hervorzurufen, weil für jedes Voltameter 69 Cal. absorbirt werden; dagegen findet Zersetzung statt, wenn eine positive Elektrode von Kupfer ist, da $2 \times 49 > 2 \times 69 - 56.4$ (56.4 Cal. ist die Bildungswärme von Kupfersulfat) und selbst wenn beide positive Elektroden von Silber genommen sind, da $2 \times 49 > 2 \times 69 - 2 \times 20.6$ (20.6 Cal. = Bildungswärme von Silbersulfat). Durch 3 Daniell'sche Elemente wird in beiden Voltametern auch bei Platinelektroden, wenn diese einander sehr genähert sind, Zersetzung hervorgerufen, da $3 \times 49 > 2 \times 69$. Bei Anwendung zweier Voltameter mit 10procentiger Salzsäure (die Zersetzung von Salzsäure erfordert 66 Cal.) findet durch 2 Daniell'sche Becher erst Zersetzung statt, wenn eine positive Elektrode von Kupfer ist, da $2 \times 49 > 2 \times 66 - 66.2$ (66.2 Cal. werden durch die Bildung von Kupferchlorür erzeugt). Endlich wird durch 2 Daniell'sche Becher in drei Voltametern mit 10procentiger Schwefelsäure erst Zersetzung hervorgerufen, wenn alle drei positive Elektroden von Kupfer sind, weil alsdann $2 \times 49 > 3 \times 69 - 3 \times 56.4$.

Pinner.

Ueber die Dampfdichte des Broms von Hans Jahn (*Monatsh. für Chem.* 3, 176—194). Verfasser hat mit grosser Sorgfalt Dampfdichtebestimmungen des Broms bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, nachdem er das Brom nach der Vorschrift von Stas in völlig reinem Zustande dargestellt hatte. Auf Luft bezogen ist die Dichte des Bromdampfs gefunden worden: bei $102.6^0 = 5.728$, bei $131.9^0 = 5.640$, bei $175.58^0 = 5.604$, bei $210.32^0 = 5.546$, bei $227.94 = 5.5243$.

Da die berechnete Dichte = 5.5247 ist, so ersieht man, dass erst bei Temperaturen, die mehr wie 160° über dem Siedepunkt des Broms liegen, die Dampfdichte des Broms normal wird. Nach früher angestellten Versuchen von Ludwig wird die Dampfdichte des Chlors erst bei Temperaturen, die höher als 240° über dem Siedepunkt des Chlors (—33.6°) liegen, normal, während das Jod nach den Versuchen von V. Meyer, sowie von Crafts und Fr. Meyer schon wenige Grade über seinem Siedepunkt seine normale Dichte zu erreichen scheint. Pinner.

Ueber die Uebersalpetersäure von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Compt. rend.* **94**, 1111). Verfasser haben früher nachgewiesen (vergl. *diese Berichte* XIV, 357 und 508), dafs bei der Ozonisirung eines trockenen Gemenges von Sauerstoff und Stickstoff Uebersalpetersäure entsteht. Diese neue Sauerstoffverbindung des Stickstoffs bildet sich gerade so wie Ozon bis zu einem Maximum, alsdann zersetzt sie sich bei weiterer Wirkung des elektrischen Stromes schnell zu Untersalpetersäure und Sauerstoff und bewirkt zu gleicher Zeit durch die eintretende Wärmeentwickelung eine Zersetzung des Ozons. Wenn die Menge der entstandenen Untersalpetersäure einigermaassen erheblich ist, so vermag diese auch bei lang andauernder Wirkung des Stromes sich nicht mehr mit Sauerstoff zu Uebersalpetersäure zu vereinigen. Das Maximum der sich bildenden Uebersalpetersäure liegt um so höher, je niedriger die Temperatur ist, während die Zusammensetzung des Gasgemenges (2—4 Volumen Sauerstoff auf 1 Volum Stickstoff) wenig Einfluss zeigt. Pinner.

Beiträge zur Geschichte der Manganoxyde von J. T. Dunn. *Aus den Verhandlungen der Newcastle-upon-Tyne Chemical Society* — (*Chem. News* **45**, 137). — Francis Jones wollte beobachtet haben, dass bei Einwirkung reducirender Agentien auf Kaliumpermanganat Sauerstoff entwickelt werde (*Chem. Soc.* 1878, 95; siehe auch *diese Berichte* XI, 258). Verfasser wiederholte einige jener Versuche. Werden Lösungen von Mangansulfat und Permanganat in der Kälte gemischt, so entsteht die bekannte braune Fällung, aber auch bei längerem Stehen ist keine Gasentbindung zu merken. Wird das Permanganat im Ueberschusse angewendet und die Mischung zum Sieden gebracht, so entwickelt sich Gas, welches als reiner Sauerstoff erkannt wurde. Diese Reaktion kann nicht als katalytische betrachtet werden, wie die Wirkung von Kobaltoxydhydrat auf Chlorkalk, denn die Menge des entbundenen Sauerstoffes ist bedingt durch das Verhältniss zwischen Mangansulfat und Permanganat. Aus der mit sehr verdünnten Lösungen ($^1/_{50}$ und $^1/_{100}$ normal) durchgeführten Versuchsreihe schliesst der Verfasser, dass die Reaktion der beiden Salze in kochenden Lösungen

nach folgenden beiden Gleichungen verlaufe: $3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$, und: $MnSO_4 + 2KMnO_4 = 3MnO_2 + K_2SO_4 + O_2$. Sind die beiden Salze in dem Verhältnisse der ersteren Gleichung vorhanden, so stelle diese auch fast genau den Vorgang dar; ist das Verhältniss von Mangansulfat zu Permanganat zwischen dem von der ersteren und dem von der zweiten Gleichung erforderten, so werde der gesammte Mangangehalt beider Salze gefällt und der gesammte Ueberschuss an Sauerstoff, welcher bei Bildung von MnO_2 nicht Verwendung findet, als Gas entbunden. Ein weiterer Ueberschuss von Permanganat bleibe unangegriffen.

Schertel.

Ueber das Verhalten des Tellurs zu Schwefelsäureanhydrid und zu Schwefelsäurehydraten von Rudolf Weber (*J. prakt. Chem.* [2] 25, 218—224). In einer früheren Arbeit hat Verfasser nachgewiesen, dass bei Auflösung von Schwefel oder Selen in wasserfreier Schwefelsäure Körper von der Zusammensetzung S_2O_3 oder $SSeO_3$ entstehen (*Pogg. Ann.* 156, 531). Die entsprechende Verbindung des Tellurs wird erhalten, wenn in möglichst reines, nach der vom Verfasser (*Pogg. Ann.* 159, 313) beschriebenen Methode dargestelltes Anhydrid bei 30—35° C. allmählich feingepulvertes Tellur eingetragen wird, wobei sich ein dunkelrother, zäher, im überstehenden Anhydride unlöslicher Körper abscheidet. Derselbe ist in der Kälte starr, aber nicht krystallisch, selbst in zugeschmolzenen Röhren nur kurze Zeit haltbar. Auf dem Wasserbade erwärmt oder mit Feuchtigkeit zersetzt er sich unter Entwickelung von schwefliger Säure, während Tellur und tellurige Säure zurückbleiben. In völlig reinem Anhydrid ist er unlöslich, löslich in Vitriolöl und englischer Schwefelsäure mit Amethystfarbe, die bekanntlich auch der Lösung des Tellurs in Vitriolöl eigen ist. Durch Bestimmung des Tellurgehaltes wurde die Zusammensetzung ermittelt: gefunden Te: 60.40—61.53 pCt.; aus $TeSO_3$ berechnen sich 61.54 pCt.

Schertel.

Verhalten des Jods zu Schwefelsäureanhydrid und zu den Schwefelsäurehydraten von Rudolf Weber (*J. pr. Chem.* [2] 25, 224—231). Die in den älteren Angaben über das Verhältniss von Jod zu Schwefelsäureanhydrid herrschenden Widersprüche veranlassten den Verfasser zur vorliegenden Untersuchung. Trockenes Jod wird von möglichst reinem, flüssigem Anhydride aufgenommen und so entsteht ein dunkel grünbraun gefärbtes, dickflüssiges Liquidum, schwerer als das Anhydrid und in diesem unlöslich, sofern dasselbe frei von Hydrat ist; bei Gehalt an Hydrat färbt sich das Anhydrid blau. Das theerige Produkt vermag noch Jod, aber nicht mehr Anhydrid aufzunehmen, erstarrt krystallisch, und schmilzt wieder beim Erwärmen. Verfasser bestimmte die Menge Anhydrid, welche von einer bekannten Menge Jod gebunden wurde und berechnete daraus in 100 Theilen des Kör-

pers 34.18—34.86 pCt. Jod. 1 J_2 auf 6 SO_3 verlangt 34.59 J und 65.41 SO_3. — Durch längeres Erwärmen auf 90—100° wird Anhydrid abgeraucht und es hinterbleibt eine bei dieser Temperatur beständige Verbindung mit 37.17—38.81 pCt. Anhydrid. (1 J_2 auf 2 SO_3 erheischt 38.67 pCt. SO_3 und 61.33 pCt. J.) Der bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige Körper ist von rein brauner Farbe, nur in dünnen Schichten durchsichtig, an der Luft Nebel ausstossend und mit Wasser in Jod und Schwefelsäure zerfallend. — Durch Erhitzen bis nahe an den Siedepunkt des Jodes bleibt ein jodähnlicher fester Körper, welcher mit Wasser zerfällt und bei Temperaturen über 170° sich verflüchtigt, wohl unter partieller Zersetzung. Der Anhydridgehalt entspricht dem Verhältnisse 1 J_2 auf 1 SO_3. — Keine der drei Verbindungen zeigt die von Fischer und von Wach angegebene intensiv blaue oder grüne Farbe. Ein prachtvoll blaues Produkt entsteht aber, wenn wenig Jod auf Anhydrid mit sehr geringem Hydratgehalt einwirkt; der blaue Körper ist im flüssigen Anhydrid leicht löslich und geht in die Krystalle über. Eine Säure mit weniger als 94.68 pCt. SO_3 giebt mit Jod Uebergang von blau in smaragdgrün. Säuren mit 91.4 pCt. SO_3 und weniger werden von Jod braun gefärbt.

Schertel.

Ueber das Verhalten von Quecksilberjodid zu unterschwefligsaurem Natron von J. M. Eder und G. Ulm (*Monatsh. für Chem.* 3, 197—204). Quecksilberjodid löst sich in Natriumhyposulfit in dem Verhältniss $HgJ_2 : 2Na_2S_2O_3$. Die Lösung zersetzt sich beim Verdunsten und beim Abdampfen unter Abscheidung von Quecksilberjodür, Schwefelquecksilber (Zinnober) und Schwefel, der zum Theil in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist; durch Alkohol wird aus der Lösung ein schweres Oel gefällt, welches ein durch $Na_2S_2O_3$ verunreinigtes Doppelsalz, $HgS_2O_3 . 2Na_2S_2O_3$, zu sein scheint; fein vertheiltes Silber zur Lösung gesetzt verwandelt allmählich in Jodsilber (unter entsprechender Bildung von Quecksilberjodür). Aus diesen Thatsachen schliessen die Verfasser, dass ein Doppelsalz $HgJ_2 . 2Na_2S_2O_3$ existire.

Pinner.

Ueber Schwefelwasserstoffbildung aus Schwefel und Wasser von Joseph Böhm (*Monatsh. f. Chem.* 3, 224). Durch eine Reihe von Versuchen hat Verfasser festgestellt, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Aufbewahren von Schwefelblumen unter Quellwasser bei Luftabschluss etwas Schwefelwasserstoff sich bildet, dass dagegen bei lufthaltigem Wasser, bei destillirtem Wasser, bei Gegenwart von viel Kreide, von Gyps, von etwas Carbolsäure und von Schwefelkohlenstoff Schwefelwasserstoffbildung nicht eintritt. Pinner.

Ueber die Umwandlung des Kohlenoxysulfids in Harnstoff und Schwefelharnstoff von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 1069). Früher hatte Berthelot nachgewiesen, dass durch Einwirkung von

Ammoniak auf Kohlenoxysulfid bei Gegenwart von Metalloxyden gewöhnlicher Harnstoff entstehe. Dampft man dagegen die wässerige Lösung des Oxysulfocarbamats für sich in der Hitze ein, so erhält man ein Gemenge von Harnstoff und Thioharnstoff. Pinner.

Ueber einige Reaktionen der Zinnoxydulsalze von A. Ditte (*Compt. rend.* 94, 1114). Setzt man zu überschüssigem Zinnoxydulnitrat Silbernitratlösung, so erhält man einen weissen Niederschlag, der bei Lichtabschluss im Vacuum getrocknet eine graue, leicht in verdünnter Salpetersäure, nicht in Ammoniak lösliche, durch eine Spur des letzteren tief roth werdende Masse darstellt. Lässt man den weissen Niederschlag einige Zeit in der Mutterlauge, so wird er tief roth. Er ist metazinnsaures Silber ($Ag_2O \cdot 5 SnO_2$), enthält in ersterem Falle 7, in letzterem $3 H_2O$ und detonirt beim Erhitzen unter Wärme- und Lichtentwickelung, indem er sich in wasserfreies, in verdünnten Säuren unlösliches Metastannat verwandelt. — Setzt man umgekehrt Zinnoxydulnitrat zu überschüssigem Silbernitrat, so erhält man einen tiefrothen, fast schwarzen Niederschlag, der erst nach mehreren Stunden sich vollständig bildet, zinnsaures Silber ($Ag_2SnO_3 + 2 H_2O$) ist und nicht in Ammoniak, leicht in verdünnter Salpetersäure sich löst. — Setzt man endlich zu einer sehr verdünnten Zinnsalzlösung Silbernitrat bis zum Ueberschuss hinzu, so entsteht ein purpurrother Niederschlag, der die Filter verstopft, sich in verdünnter Salpetersäure mit hellgelber, in verdünntem Ammoniak mit intensiv rother Farbe löst und eine Verbindung von zinnsaurem Silberoxyd mit metazinnsaurem Silbersuboxyd sein soll ($Ag_4O \cdot 5 SnO_2 + 2 Ag_2SnO_3 + n H_2O$). — Aus Palladiumoxydulnitrat und Zinnoxydulnitrat erhält man bei Ueberschuss von letzterem tief braunes Palladiummetastannat $PtO \cdot 5 SnO_2 \cdot 4 H_2O$, das leicht in Säuren, nicht in Ammoniak löslich ist. Mit Platinchlorür erhält man einen blutrothen Niederschlag $PtO \cdot 5 SnO_2 \cdot 4 H_2O$. Beide Salze verlieren beim Erwärmen unter Detonation und Lichtentwickelung ihr Wasser. Bei Anwendung überschüssigen Platin- oder Palladiumsalzes erhält man tief gefärbte Stannate. Diese Stannate und Metastannate sind charakteristische Reagentien für Zinnoxydulsalze. Pinner.

Chemische Theorie des Schiesspulvers von H. Debus (*Abstract of the Bakerian Lecture delivered before the Royal Society, February 23. Chem. News* 45, 91—94). Die Abhandlung ist zu einem Auszuge nicht geeignet. Schertel.

Ueber die Darstellung von Chlorschwefel von J. Carter Bell (*The Analyst* VII, 20). Zur Darstellung grösserer Mengen wird trockenes Chlorgas über Schwefelblumen geleitet. Schertel.

Beiträge zu unserer Kenntniss der Zusammensetzung von (meist antiken) Legirungen und Metallgeräthen von Walther

Flight (*Chem. Soc.* 1882, 134—145). Die Abhandlung enthält die Analysen einer grösseren Zahl antiker Kupfernickelmünzen, Broncen, Gegenständen von Silber, Eisen u. s. w. aus den verschiedensten Zeitaltern und Gegenden der Erde stammend. Schertel.

Hartbronce der alten Völker von E. Reiher (*J. prakt. Chem.* [2] 25, 259—262). Der Aufsatz handelt über die Fähigkeit der Bronce, mit Eisen in der Verwendbarkeit zu Waffen und Werkzeugen zu concurriren und giebt die Resultate einiger von Dr. Smita ausgeführten Analysen von Broncewaffen aus vorgeschichtlicher Zeit. Schertel.

Einwirkung von Ammoniak auf Ammoniumnitrat von Raoult (*Compt. rend.* 94, 1117). Verfasser zeigt, dass die von ihm früher dargestellte, vor Kurzem von Troost in ihrer Zusammensetzung festgestellte Verbindung $2NH_4NO_3 . 3NH_3$, welche beim Einleiten von Ammoniak in Ammoniumnitrat entsteht, auch dadurch analysirt werden kann, dass man sie bei verschiedenen Temperaturen wägt. So lange keine Dissociation stattfindet, wird das Gewicht constant bleiben müssen, sobald aber diese eintritt, wird eine schnelle und unregelmässige Abnahme des Gewichts eintreten. Planer.

Organische Chemie.

Ueber Tetranitroäthylenbromid von A. Villiers (*Compt. rend.* 94, 1122). Erwärmt man Aethylenbromid mit einem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure, so tritt energische Reaktion ein und es entwickeln sich salpetrige Dämpfe, Nitrosylbromid und Brom. Anfangs löst sich Aethylenbromid in der Säure klar auf, aber nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und scheidet sich in zwei Schichten. Jetzt kann die Reaktion leicht explosiv werden und muss daher durch Entfernen des Feuers und Abkühlen des Gefässes gemässigt werden. Alsdann destillirt man fast die gesammte Flüssigkeit ab, vereinigt das Destillat mit dem Rückstand, wäscht sie mit Wasser und zur Entfernung des Broms mit etwas schwefliger Säure und setzt darauf Kaliumhydrat in grossem Ueberschuss hinzu. Es entsteht eine feste Verbindung, die nach 24 Stunden mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Diese Verbindung, $C_2(NO_2)_4 Br_2, 2KHO$, ist kaum in kaltem, ziemlich in heissem Wasser löslich, bildet glänzende, gelbe Krystalle vom specifischen Gewicht 1.25 bei 14° und wird am Licht gelbbraun. Bei 145° detonirt sie unter Entwicklung salpetriger Dämpfe und Bildung von

Bromkalium. Mit festem Kaliumhydrat giebt sie eine unbeständige rothe Verbindung. Durch verdünnte Säuren wird daraus das freie Tetranitroäthylenbromid, eine unbeständige Flüssigkeit, erzeugt.

Pinner.

Ueber Chloracetylchlorid von Jean Krutwig (*Bull. de l'Acad. R. de Belg.* (III) **8**, 174—176). Veranlasst durch W. Spring's (*Bull. de l'Acad. R. de Belg.* (II) **39**, Juni 1875 und **46**, Juli 1878) frühere Arbeiten hatte Verfasser (*diese Berichte* XIV, 304) die Einwirkung des Chlors auf eine Anzahl anorganischer Silbersalze studirt, und er hat diese Untersuchungen neuerdings auch auf organische Silbersalze ausgedehnt. Lässt man einen Strom trockenen Chlors auf getrocknetes Silberacetat einwirken, so tritt eine ziemlich heftige Reaktion ein, während gleichzeitig eine farblose Flüssigkeit überdestillirt, die sich durch ihre Eigenschaften und durch die Analyse als Chloracetylchlorid erwies, identisch mit dem von Wurtz, Gal und de Wilde früher schon auf anderen Wegen erhaltenen Produkte. Das Chlor wirkt also zunächst auf das Silber unter Bildung von Chlorsilber, Sauerstoff und Essigsäureanhydrid; unter dem weiteren Einflusse des Chlors verwandelt sich letzteres in Acetylchlorid und schliesslich in Chloracetylchlorid.

P. Meyer.

Zur Kenntniss der Aminbasen secundärer Alkohole von Hans Jahn (*Monatshefte für Chem.* **8**, 167—175). Durch alle bisher bei der Darstellung von Aminbasen aus secundären Alkoholen beobachteten Thatsachen veranlasst, hat Hr. Jahn eine Reihe von Versuchen angestellt, durch welche er zu dem Resultate gelangt, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf secundäre Alkylhalogene (Isopropyljodid, Pseudobutyljodid, Hexyljodid aus Mannit, Capryljodid) stets ausschliesslich das Salz der Monaminbase entsteht und dass beim Erhitzen der Monaminbase mit dem secundären Alkylhalogen letzteres in Halogenwasserstoff und das betreffende Olefin sich spaltet, so dass auch *in diesem* Falle lediglich die Monaminbase wiedergewonnen wird. Nebenher werden folgende noch nicht dargestellte Verbindungen beschrieben. Isopropylsenföl entsteht nur in geringer Menge bei der bekannten Darstellungsmethode und ist eine farblose, stechend riechende, bei 137° siedende Flüssigkeit, die mit Ammoniak zu einem in Blättchen krystallisirenden, bei 157° schmelzenden Thiosinammin sich verbindet. Als Hauptprodukt entsteht bei der *Senföldarstellung* der Diisopropylthioharnstoff $CS(NHC_3H_7)_2$ der in freien verfilzten, bei 161° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Octylsenföl (*diese Berichte* **8**, 803) siedet bei 232°, das daraus erhältliche Thiosinammin schmilzt unter Zersetzung bei 114°. Auch mit primären Jodiden vereinigen sich die secundären Monaminbasen nur schwierig. So erhält man beim Erhitzen des secundären Octylamins mit Amyljodid im geschlossenen Rohr lediglich das Octylamin wieder und selbst mit Jodmethyl muss

man das Octylamin wiederholt erhitzen, die Base jedesmal in Freiheit setzen und mit frischem Jodmethyl digeriren, um Trimethyloctylammoniumjodid in etwas grösserer Menge zu erhalten. Pinner.

Untersuchungen über die Ammoniumcitrate von Ed. Landrin (*Ann. chim. phys.* (V) **25**, 233—257). Die Eigenschaft citronensaurer Alkalien, gewisse sonst unlösliche Salze zu lösen und die Nachweisbarkeit ihrer einzelnen Bestandtheile durch die gewöhnlichen Reaktionen zu verhindern, sollte nach J. Spiller's (*Pharmaceutical journ.* 1858; im Ausz. *Journ. pr. Chem.* **73**, 39) Annahme auf der Bildung löslicher Doppelsalze von der allgemeinen Formel $3\,MO, \bar{C}i + 3\,(MO\,SO_3) = 2\,(C_6\,H_5\,O_7, M_3) + 3\,SO_4\,M_2$ beruhen, in denen die Schwefelsäure auch durch die proportionalen Mengen anderer Säuren ersetzt werden könne. — E. Lebaigue (*Journ. pharm.* (III) **46**, 165) stellte die Existenz derartiger Doppelsalze in Abrede und fand die Erklärung für das eigenthümliche Verhalten der Alkalicitrate beim Vermischen mit Metallsalzen in dem doppelten Austausche von Säuren und Basen. — In Uebereinstimmung hiermit gelang es Landrin, aus der Mischung von Natriumcitrat und Natriumsulfat in dem oben angegebenen Verhältnisse die beiden Componenten durch fraktionirte Krystallisation von einander zu isoliren. Nur Doppelcitrate sollten bestehen können, und Verfasser führt in seiner Untersuchung, die er speciell mit Berücksichtigung des neutralen Ammoniumcitrats in seiner Einwirkung auf eine grössere Anzahl von Carbonaten und Metalloxyden ausgeführt hat, einzelne Beispiele hierfür an, während in den meisten Fällen durch mehr oder weniger vollständige Substitution des Ammoniums einfache Citrate entstehen; solche in denen noch zwei Ammoniumgruppen erhalten sind, also nur einmalige Substitution stattgefunden hat, scheinen sich mit Vorliebe zu bilden. Was die Nichtfällbarkeit gewisser Metalle unter bestimmten Umständen anbetrifft, so sei dieselbe nicht durch eine besondere Eigenthümlichkeit der Citronensäure veranlasst, sondern werde auch durch eine grössere Anzahl anderer organischer Materien bewirkt, deren Anwesenheit genüge, um die Fällung bestimmter Metalle durch die gewöhnlichen Reagentien zu verhindern. — Die Reaktionen zwischen dem neutralen Ammoniumcitrat und den verschiedenen in Untersuchung gezogenen Substanzen verlaufen in folgender Weise: Bariumcarbonat oder Baryt und das citronensaure Salz im Verhältnisse gleicher Aequivalente liefern neutrales Bariumcitrat. Kalk, Strontian, Blei- und Cadmiumoxyd zeigen ein analoges Verhalten. — Aus der Lösung von Aluminiumhydrat in Ammoniumcitrat wird durch Einengen ein in weissen Krystallen sich abscheidendes Salz gewonnen, das alle gelöste Thonerde enthält, und dessen Zusammensetzung Verfasser als $C_{12}\,H_5\,O_{11}, 2\,NH_4\,O, HO + C_{12}\,H_5\,O_{11}, 2\,NH_4\,O, Al_2\,O_3 = (C_6\,H_5\,O_7, 2\,NH_4, H + C_6\,H_5\,O_7, 2\,NH_4)_2\,Al_2\,O_2$ gefunden hat; aus

der Mutterlauge wird secundäres Ammoniumcitrat erhalten. — Eisenoxyd liefert nur in dem Falle eine entsprechende Verbindung, wenn ½ Aequivalent auf 1 Aequivalent Säure angewendet wird; als Produkt erhält man rothbraune Krystalle, die getrocknet eine gelbe Färbung annehmen und nach der Formel $C_{12}H_5O_{11}, 2NH_4O, HO + C_{12}H_5O_{11}, 2NH_4O, Fe_2O_3 + 4HO = (C_6H_5O_7, 2NH_4, H + C_6H_5O_7, 2NH_4)_2Fe_2O_2 + 4H_2O$ zusammengesetzt sind. Wird Eisenoxyd im Ueberschusse hinzugefügt, so entstehen nach dem Eindampfen amorphe Schuppen, die dem *Eisencitrate* des Handels entsprechen und einen wechselnden Gehalt an Eisen besitzen; für medicinische Zwecke empfiehlt Verfasser daher das zuerst beschriebene Salz von ganz bestimmter Zusammensetzung. — Von den Sesquioxyden des Mangans und Chroms haben sich unter analogen Bedingungen keine Doppelcitrate darstellen lassen; ersteres zersetzt sich bei der Einwirkung von Ammoniumcitrat, letzteres wird überhaupt nicht angegriffen. — Einfache Citrate, in denen einer Ammoniumgruppe ein anderes Element substituirt ist, entstehen beim Lösen von Magnesia oder Magnesiumcarbonat in Ammoniumcitrat (1 Aeq. : 1 Aeq.): weisses, in Wasser lösliches Salz von der Zusammensetzung $C_{12}H_5O_{11}, 2NH_4O, MgO + 2HO = (C_6H_5O_7, 2NH_4)_2Mg + 2H_2O$ und von Mangancarbonat (1 Aeq. : 1 Aeq.): gelbliche Krystallkrusten von der Formel $C_{12}H_5O_{11}, 2NH_4O, MnO = (C_6H_5O_7, 2NH_4)_2Mn$. — Das entsprechende blaugrüne Nickelsalz ist $C_{12}H_5O_{11}, 2NH_4O, NiO + 4HO = (C_6H_5O_7, 2NH_4)_2Ni + 4H_2O$, das chokoladefarbene, in Lösungen rothe Cobaltsalz $C_{12}H_5O_{11}, 2NH_4O, CoO + 4HO = (C_6H_5O_7, 2NH_4)_2Co + 4H_2O$ zusammengesetzt. — Für das schöne Zinksalz wurde die Zusammensetzung $C_{12}H_5O_{11}, 2NH_4O, ZnO = (C_6H_5O_7, 2NH_4)_2Zn$, für die dem Nikelsalze ähnliche Kupferverbindung $C_{12}H_5O_{11}, 2NH_4O, CuO + 2HO = (C_6H_5O_7, 2NH_4)_2Cu + 2H_2O$, für das Quecksilbersalz $C_{12}H_5O_{11}, 2NH_4O, HgO = (C_6H_5O_7, 2NH_4)Hg$ gefunden. Alle diese zuletzt erwähnten Verbindungen bilden sich mit Leichtigkeit, wenn man dafür Sorge trägt, dass nur 1 Aequivalent der Base auf 1 Aequivalent der Säure in Anwendung kommt; versucht man beispielsweise 2 Aequivalente der Base zu lösen, so entstehen unkrystallisirbare Lösungen, oder es werden auch in diesem Falle die oben beschriebenen Citrate mit 2 Ammoniumgruppen gewonnen.

Aus dem Antimon, Wismuth und Zinn haben bisher keine genaudefinirbaren Verbindungen erhalten werden können; das Silbersalz wird sehr schnell reducirt und konnte deshalb nicht untersucht werden. P. Meyer.

Vorläufige Mittheilung über die Glutaminsäure und Pyrrol von Ludwig Haitinger (*Monatsh. für Chem.* 3, 228). Beim Erhitzen von Glutaminsäure auf 180—190° entsteht unter Entwickelung

von Wasser eine in grossen Prismen krystallisirende einbasische Säure, die Pyroglutaminsäure $C_5H_7NO_3$, bei stärkerem Erhitzen Pyrrol C_4H_5N.

Pinner.

Ueber einige Derivate der Citraconsäure von Ciamician und Dennstedt (*Atti d. Acad. d. Lincei* VI, 203—205). J. Gottlieb (*Annalen* **77** 274) hat Citraconsäureimid als eine amorphe, nicht unzersetzt flüchtige Masse beschrieben. Im Gegensatz hierzu haben die Verfasser diese Substanz im wesentlichen nach Gottlieb's Verfahren indem sie nur die Temperatur schliesslich über 180° steigerten in Form eines Destillates erhalten, welches zu Krystallen erstarrte. Das Citraconsäureimid, von welchem 13.5 g aus 400 g Citronensäure erhalten wurden, erwies sich $C_5H_5NO_2$ zusammengesetzt, schmolz bei 109 bis 110°, war unzersetzt flüchtig, wenig löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Ein bei der Darstellung entstehendes Harz soll noch untersucht werden.

Mylius.

Ueber zwei isomere Bibromcampher aus Monobromcampher von J. Kachler und F. V. Spitzer (*Monatsh. für Chem.* 8, 205—221). Durch Erhitzen von Monobromcampher mit 2 Brom hat Swarts einen bei 114.5° schmelzenden Bibromcampher dargestellt, andererseits haben verschiedene Forscher (R. Schiff, Armstrong und Matthews) für Bibromcampher den Schmelzpunkt zu 57° angegeben. Verfasser haben nun gefunden, dass man je nach den verschiedenen Bedingungen zwei verschiedene Bibromcampher erhalten kann, von denen der eine bei 61°, der andere bei 115° schmilzt, und zwar entsteht der erste beim Erhitzen von Bromcampher mit der berechneten Menge Brom auf 120°, der zweite beim Erhitzen mit überschüssigem Brom ($1C_{10}H_{15}BrO$ mit 3 Br) auf 125—130° und endlich ist es möglich, die erste Verbindung durch Erhitzen mit Brom in die zweite überzuführen. — *α*-Bibromcampher (Schmelzpunkt 61°) bildet rhombische Krystalle (a : b : c = 0.7925 : 1 : 0.5143), ist leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Petroleumäther löslich, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, zersetzt sich bei der Destillation, geht durch alkoholische Kalilauge in Monobromcampher über (wie bereits Schiff gefunden hat), wird durch Natriumamalgam erst in Monobromcampher, dann in Campher übergeführt, erleidet durch Phosphorpentachlorid auch beim Erhitzen keine Veränderung, liefert bei der Einwirkung von Natrium und Kohlensäure die gewöhnliche Camphercarbonsäure und wird durch starke Salpetersäure in ein stickstoff- und bromhaltiges Oel übergeführt. — Der *β*-Bibromcampher krystallisirt in rhombischen Tafeln, ist schwer in Essigäther, Petroleumäther und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und Aether löslich, ist mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig, liefert beim Behandeln mit Natrium und Kohlensäure nur harzige Pro-

dukte, wird durch Phosphorpentachlorid nicht angegriffen, giebt mit alkoholischer Kalilauge erhitzt ein zwischen 160—230° siedendes Oel, keinen Monobromcampher; mit Natriumamalgam digerirt als Hauptprodukt ein bei circa 260° siedendes Oel $C_{10}H_{16}O_2$, welches durch die Einwirkung des in der Reaktion entstehenden Natriumhydrats sich bildet, während bei stets sauergehaltener Reaktion Campher entsteht, endlich beim andauernden Erhitzen mit rauchender Salpetersäure Bibromnitrocampher $C_{10}H_{13}NO_2Br_2O$, welcher bei 124 — 126° schmelzende, farblose Nadelbüschel bildet. Pinner.

Ueber einige physikalische Eigenschaften des Dichlorcamphers von P. Cazeneuve und Didelot (*Compt. rend.* **94**, 1058). Der vor Kurzem von Cazeneuve dargestellte Dichlorcampher $C_{10}H_{14}Cl_2O$ ist unlöslich in Wasser, ertheilt demselben jedoch seinen Geruch und nimmt, auf Wasser geworfen, wie Campher selbst eine drehende Bewegung an. In Alkohol ist er in der Kälte wenig, in der Hitze anscheinend in allen Verhältnissen löslich, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst er sich sehr leicht und in Aetherdampf zerfliesst er. In Eisessig ist er unlöslich. Mit wässerigem Aldehyd verbindet er sich zu einer flüssigen Verbindung, die schwerer als Wasser ist; mit Chloralhydrat giebt er keine Verbindung. Seine Dichte ist 1.2, sein Schmelzpunkt liegt bei 96°, sein Rotationsvermögen ist $(\alpha)_j = +57.3°$. Er krystallisirt nur aus Alkohol gut und zwar in doppelbrechenden Prismen mit rhombischer Basis von 100° 40′ und einem Doma von 122° 55′, die zuweilen so verkürzt sind, dass die Krystalle als Octaëder erscheinen. Pinner

Physiologische Chemie.

Experimentelle Beiträge zur Pathologie des Stoffwechsels mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Respirationsstörungen von F. Penzoldt und R. Fleischer (*Virchow's Arch.* **87**, 210—262). Senator's Untersuchungen (l. c. **42**, 1) über den Einfluss mechanischer Respirationsstörungen auf den Stoffwechsel hatten ergeben, dass in dem ersten Stadium der Compensation »durch die gesteigerte Muskelthätigkeit nicht nur in jeder Beziehung eine Ausgleichung, sondern selbst eine Uebercompensation mit gesteigertem Stoffverbrauch stattfindet«, dass aber auch in dem zweiten Stadium der Insufficienz »stickstoffhaltiges Material bis zu den normalen Endprodukten umgesetzt wird«. A. Fraenkel (l. c. **67**, 273; **71**, 117) beobachtete an tracheotomirten Hündinnen, welche durch zeitweilige Verengerung der Kanäle in Dyspnoe versetzt wurden, eine Vermehrung der Harn-

stoffausscheidung, welche er durch ein in Folge von Sauerstoffmangel bewirktes, vermehrtes Absterben von Körpergewebsbestandtheilen erklärt. Nach Eichhorst's Bestimmungen an croupkranken Kindern (l. c. 70, 56) fällt die vermehrte Harnstoffausscheidung nicht in die Zeit der Dyspnoe, sondern in die der wieder frei gegebenen Athmung. — Die Untersuchungen der Verfasser schliessen sich an die Versuche von Fraenkel an; sie bestimmten (abweichend von Fraenkel) die während der Dyspnoe (8—24 Stunden) eintretenden Ausscheidungen, gesondert von den vor und nach dieser Zeit eintretenden. In einzelnen Versuchen wurden die Thiere curarisirt, um die Muskeln zu lähmen und so den Einfluss der während der Dyspnoe gesteigerten Athembewegungen auszuschliessen; zu den Controlversuchen dienten hier dieselben mittelst künstlicher Ventilation der Lungen apnoisch gemachten Versuchsthiere.

Verfasser resumiren ihre ausgedehnten Versuche folgendermaassen:

1) Sauerstoffmangel im Verein mit der dadurch bedingten dispnoischen Muskelarbeit d. i. der dyspnoische Zustand bewirkt:

A. Am gleichmässig ernährten Säugethier (Hund): a) während seiner Einwirkung: Zunahme des Harnwassers, mässige Steigerung des Harnstoffes, erhebliche der Phosphorsäure, b) nachher: Erhöhung der Harnstoff-, Erniedrigung der Phosphorsäureausfuhr, c) im Ganzen: keine oder geringe absolute Vermehrung des Harnstoffes und der Phosphorsäure, d) keine Eiweiss- und Zuckerausscheidung.

B. Am hungernden Säugethier: a) während seiner Einwirkung: mässige Zunahme des Wassers, beträchtlichere (als beim gleichmässig ernährten) Steigerung des Harnstoffes und der Phosphorsäure, b) nachher: Fortbestehen der Harnstoffvermehrung, Absinken der Phosphorsäure, c) im Ganzen: mässige absolute Zunahme des Harnstoffes, keine der Phosphorsäure, d) Eiweissausscheidung, e) keine Zucker- und keine Allantoinausscheidung.

2) Sauerstoffmangel allein ohne dyspnoische Muskelarbeit bewirkt:

A. Am gleichmässig ernährten Hund: a) während seiner Einwirkung: Vermehrung des Harnwassers und der Phosphorsäure, dagegen Verminderung des Harnstoffes, b) nachher: Vermehrung des Wassers, des Harnstoffes, der Phosphor- und Schwefelsäure. Die Phosphorsäure geht am frühesten wieder zurück, c) im Ganzen: absolute Zunahme der vier genannten Stoffe, d) Spuren von Eiweiss.

B. Am hungernden Hund dieselben Verhältnisse, nur mit alleiniger Ausnahme, dass a) während der Einwirkung: Phosphorsäure und Harnwasser vermindert zu sein scheinen und b) das Kochsalz sich wie der Harnstoff verhält.

3) Während der Einwirkung des Sauerstoffmangels auf den Organismus zerfällt mehr stickstoffhaltiges Gewebe, es scheint aber, so lange der Sauerstoffmangel dauert, nur zum vermehrten Freiwerden von Phosphorsäure zu kommen. Zur reichlicheren Bildung von Harnstoff und Schwefelsäure scheint entweder längere Zeit oder die Anwesenheit normaler Sauerstoffmengen nothwendig.

4) Der Sauerstoffmangel (incl. dyspnoische Arbeit) scheint bei Vögeln seinen Einfluss auf die Harnsäureausscheidung in sehr inconstanter Weise zu äussern.

5) Apnoe bedingt beim gleichmässig ernährten Hunde (Tab. 28): a) während derselben: mässige Steigerung des Harnstoffes, Sinken der Phosphorsäure, b) nachher: starke Vermehrung beider Stoffe.

6) Vermehrte Wasserabscheidung (bei gleichmässiger Wasserzufuhr) kann mit Erniedrigung der Harnstoffausfuhr sehr wohl Hand in Hand gehen (Tab. 19 und 20).

7) Gesteigerte Muskelarbeit kann bewirken: a) mässige Zunahme der Harnstoffexcretion, b) sofortige enorme Abnahme, spätere Zunahme, geringe absolute Vermehrung der Phosphorsäure (Tab. 18).

8) Mehrstündige Fesselung verursacht beim Hunde Harnstoffzunahme ohne Phosphorsäuresteigerung (Tab. 27, 28).

9) Abkühlung der Körpertemperatur selbst mässigen Grades hat eine Vermehrung der Harnstoffexcretion zur Folge (Tab. 26, 27).

10) Bei mehrstündiger Curarisirung im Verein mit Apnoe und Abkühlung kann Hämoglobinurie und Hämaturie entstehen.

11) Eine länger dauernde Curarevergiftung erzeugt bekanntlich Glycosurie. Bei gleichmässiger Fleischfütterung und vollständiger Apnoe des Thieres kann diese Folge auch ausbleiben.

Zu diesem Résumé ist zu bemerken, dass Verfasser nicht mit reinem Sauerstoffmangel experimentirten, sondern meist mit einem durch Kohlensäure und Wasserdampfanhäufung complicirten; die Versuchsthiere befanden sich meist in einem mit engen Oeffnungen versehenen Kasten, in welchem durch die Respiration der Thiere die Luft allmählich verschlechtert wurde; durch langsames Hindurchsaugen eines Luftstromes wurde diese Verschlechterung auf einer Dyspnoe erzeugenden, aber das Leben noch nicht bedrohenden Höhe erhalten. Herter.

Freie Fettsäuren in frischer Milch fand C. Arnold (*Arch. Pharm.* **20**, 291) bei einer Kuh im Betrage von 0.8 pCt. der Milch, bei 5.45 pCt. Fettgehalt. Mylius.

Untersuchungen über die Pankreaspeptone von J. Béchamp (*Compt. rend.* **94**, 883—886). Die bei der Pankreasverdauung aus den Albuminsubstanzen entstehenden Peptone (Albuminosen) besitzen ein geringeres specifisches Drehungsvermögen als die Pepsinpeptone. So betrug z. B. bei Anwendung von Fibrin die absolute linksseitige

Drehung der Verdauungsprodukte nach Pepsinwirkung 66—63.8°, nach Wirkung von Pankreasferment 32.1—28.1°, nach Papainwirkung 60.1°. Das Pankreasferment (Pankreazymase), durch mehrmaliges Fällen mit Alkohol gereinigt, bestitzt ein specifisches Drehungsvermögen von 29 bis 36°; es ist ein Gemenge eines durch neutrales Bleiacetat fällbaren tryptischen Ferments (specifische Drehung 31.5°) und eines durch sechsbasisches Bleiacetat fällbaren Körpers, der diastatisch und tryptisch wirkt (specifische Drehung 40°). Das Papain besitzt nach B. ein specifisches Rotationsvermögen von 53—54° nach links; es bildet ebenso wie das Trypsin krystallinische Spaltungsproducte aus Eiweiss. Herter.

Ueber die Veränderungen des Rohrzuckers im Magen des Menschen von Wilh. Leube (*Virchows Archiv* 88, 222—229). Ueber die Inversion des Rohrzuckers im Magen haben die Autoren widersprechende Angaben gemacht. In den Versuchen des Verfassers wurden je 100 ccm einer 10 bis 15procentigen Rohrzuckerlösung in den vollständig leeren Magen (7 Stunden nach der Mahlzeit) eingebracht. Die nach einer halben Stunde wieder herausgeheberte Flüssigkeit wirkte beim gesunden Menschen nicht oder nur spurweise reducirend, bei Kranken mit Magenerweiterung dagegen bedeutend. Da nun der normale Magensaft in vitro Rohrzucker invertirte (etwas stärker als Salzsäure gleicher Acidität), so erklärte Verfasser obiges Resultat durch Resorption des gebildeten Traubenzuckers im gesunden und Störung der Resorption im kranken Magen, eine Annahme, welche auch durch direkte Versuche erwiesen wurde. Herter.

Ueber den Ursprung der Zucker in den Pflanzen von Ad. Perrey (*Compt. rend.* 94, 1124). Verfasser hat zwischen dem 29. Juni und 29. Juli in den Bohnenblättern keine Spur von Glycose auffinden können, dagegen in den Stengeln vom 7. Juli bis 29. Juli, und schiesst daraus, dass die Glycose ihre Entstehung nicht direkt dem Chlorophyll verdanken kann. Andererseits fand sich in derselben Zeit in den Blättern stets Saccharose, so dass diese nach dem Verfasser als direktes Produkt der Thätigkeit der grünen Zelle aufgefasst werden muss. Da aber Glycose nirgend ohne Saccharose gefunden wird, muss erstere aus der letzteren durch Hydratation entstehen. Die Entstehung des Amylums denkt sich Verfasser nach dem Vorgang von Berthelot in Folge von Wasserabspaltung aus Glycose und Saccharose ($C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11} = C_{18}H_{30}O_{15} + H_2O$) vor sich gehend. Pinner.

Ueber den Reichthum an Hämoglobin im Blute der an hohen Orten lebenden Thiere von P. Bert (*Compt. rend.* 94, 805 bis 807). Menschen und Thiere, welche schnell an Orte gelangen, die höher als 2000 m über dem Meeresspiegel liegen, zeigen krank-

hafte Symptome, welche Jourdanet durch Sauerstoffmangel im Blute in Folge des verminderten Luftdruckes (Anoxyhämie) erklärt. Im Laufe der Generationen findet eine Acclimatisirung statt, welche durch Vermehrung des Hämoglobin und somit der respiratorischen Capacität im Blute erklärt wurde (Bert, *La pression barométrique*). Bert bestimmte nun am Blute von Thieren, welches er von Eugène Guinault aus La Paz (3700 m) erhielt die Menge Sauerstoff, welche dasselbe bei 15° aufzunehmen vermochte und fand für Vigogne 19.0, Lama 21.6, Alpacca 17.0, Hirsch 21.4, Viscache 16.2, Hammel 17.0, Schwein 21.6 ccm (auf 0° und 760 mm reducirt); obige Hypothese wurde also bestätigt, denn das Blut der hiesigen Herbivoren hat nur eine respiratorische Capacität von 10 bis 12 ccm O_2. Herter.

Ueber die Ausscheidung der Alkalisalze und des Harnstoffs in der Reconvalescenz von E. Salkowski (*Virchow's Archiv* 88, 391—393). Verfasser theilt eine Reihe von Bestimmungen im Harn eines Typhuskranken mit. Wenige Tage nach der letzten fieberhaften Temperatursteigerung sank die Kaliausscheidung sowohl absolut als relativ zur Gesammtmenge der Alkalien (auf 14.4 bis 9.7 pCt. gegen etwa 25 bis 30 pCt. in der Nahrung); es wurden also Kalisalze zurückgehalten; erst ca. 10 Tage später trat ein bedeutendes Sinken der Harnstoffausscheidung ein, entsprechend einem reichlichen Umsatz von stickstoffhaltigem Material. Herter.

Notiz zur chemischen Kenntniss der acuten gelben Leberatrophie von E. Salkowski (*Virchow's Arch.* 88, 394—396). Salkowski fand in dem untersuchten Falle neben Tyrosin

	Pepton	Hemialbumose
in Leber	3.57 pCt.	0.71 pCt.
in Milz	3.40 »	0.95 »
in Niere	2.56 »	0.39 »

Das Pepton, welches nach Hofmeister (*diese Berichte* XIV, 2841) den meisten normalen Organen fehlt, wurde in dem durch Auskochen mit schwach essigsaurem Wasser erhaltenen, mit Essigsäure und Ferrocyankalium ausgefällten Extrakt mittelst Circumpolarisation bestimmt (specifische Drehung nach Hofmeister zu —63.5° angenommen), wobei allerdings der Einfluss geringer Mengen von Leim nicht ausgeschlossen war. Die Hemialbumose (*diese Berichte* XIV, 114), welche nach den Untersuchungen von Jul. Stern den normalen Organen ebenfalls fehlt, wurde aus je 30 ccm des wässerigen Auszugs, nach Aufkochen mit 6 ccm concentrirter NaCl-Lösung (zur Entfernung von Eiweiss) durch Zusatz eines Gemisches von 7 Vol. concentrirter NaCl-Lösung und 1 Vol. Ac. acet. dil. Ph. G. ausgefällt, mit NaCl-Lösung gewaschen, in kochendem Wasser vermittelst des anhängenden

Salzes gelöst und polarimetrisch bestimmt (specifische Drehung gleich —75°). In reinem Wasser scheint die Hemialbumose entsprechend den Angaben Kühne's (*Verh. d. naturhist.-med. Vereins Heidelberg* Bd. I, H. 4) nicht löslich zu sein. Herter.

Analytische Chemie.

Ueber die Bestimmung des Arseniks im Kupfer von John Pattinson (Aus den Verhandlungen der *Newcastle upon Tyne chemical Society*. *Chem. News* 45, 136). Wird die salpetersaure Lösung des Kupfers mit Natronhydrat neutralisirt und hierauf weiter eine sehr verdünnte Lösung von Natronhydrat zugegeben, so enthalten die ersten Niederschläge von Kupferoxydhydrat das gesammte Arsen als Arsensäure, welche aus der ammoniakalischen Lösung des Niederschlages mit Magnesiamixtur gefällt wird. Enthält das Kupfer Phosphor, so geht die Phosphorsäure gleichfalls in den ersten Niederschlag. Schertel.

Chemische Untersuchung der warmen Mineralquelle von Buxton von J. C. Thresh (*Chem. soc.* 1882, 117—132). Schertel.

Verbessertes Verfahren zur Entdeckung von Alaun in Mehl und Brod von A. Wynter Blyth (*The Analyst* VII, 16). Die Probe mit Kampecheholzextrakt führt Verfasser in der Weise aus, dass er in dem kalten, wässrigen Auszuge von Brod oder Mehl ein Stück Gelatine quellen lässt und dieses mit Kampecheholz färbt; die bei Anwesenheit von Alaun hervorgerufene blaue Farbe ist beständig beim Aufbewahren unter Glycerin. — Zur Ermittelung der Gesammtmenge des Alauns wird statt der Einäscherung vorgeschlagen, das Mehl oder zerkrümelte Brod 24 Stunden lang mit der siebenfachen Menge kalten Wassers, welches 5 pCt. Salzsäure enthält, zu behandeln und in einem bestimmten Bruchtheile des Auszuges die Thonerde zu bestimmen (ein bereits von Welborn, *Zeitschr. anal. Chem.* 19, 110, angewandtes Verfahren). Schertel.

Neuer Filtrirapparat von Casamajor (*Chem. News* 45, 148). Der Apparat steht hinter dem von Dr. Gooch (*Zeitschr. anal. Chem.* 19, 333) angegebenen, mit welchem er im Principe übereinstimmt, an Verwendbarkeit zurück. Schertel.

Die Ptomaine und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxicologie von Th. Husemann (*Arch. Pharm.* 20, 270—289). Aus der Abhandlung lässt sich ein Auszug nicht geben. Sie beschäftigt sich besonders mit den flüchtigen Cadaverbasen Selmi's,

deren eine dem Coniin ähnlich und möglicherweise Schlossberger's Wurstgift ist und enthält Auseinandersetzungen über einen Fall, in welchem Sonnenschein, im Gegensatz zu einem anderen Experten, in einem Cadaver Coniin gefunden zu haben glaubte, trotzdem es sich um eine Vergiftung mit Wasserschierling handelte, der Coniin nicht enthält. Mylius.

Ueber die Anwendung von Elektromagneten zur Scheidung von Mineralien von L. Pebal (*Monatshefte für Chemie* 3, 222). Hr. Pebal theilt mit, dass er bereits vor 10 Jahren die von Hrn. Dölte (*diese Berichte* XV, 1095) in sehr ausführlicher Abhandlung vorgeschlagene Methode, statt eines gewöhnlichen Magneten einen Elektromagneten zum Ausziehen magnetischer Mineralien aus Gemengen zu benutzen, in viel praktischerer Form angewendet habe, dass er jedoch als zu naheliegend es nicht für angezeigt gehalten habe, sein Verfahren in einem Fachjournal in besonderer Abhandlung zu veröffentlichen. Pinner.

Ueber die Nachweisung von Harnstoff mittelst Oxalsäure von Ernst Brücke (*Monatsh. für Chem.* 3, 195). Es wird vorgeschlagen, das Alkoholextract, in welchem der Harnstoff gesucht werden soll, in Amylalkohol zu lösen und mit amylalkoholischer Oxalsäurelösung zu versetzen. Sollte der Niederschlag zu kleinkrystallinisch sein, um unter dem Mikroskop erkannt zu werden, so erwärmt man das Ganze bis zur klaren Lösung und lässt erkalten. Pinner.

---

267. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Theophil Schlösing in Paris. Bereitung von Magnesia zur Abscheidung des Ammoniaks aus Excrementen, Sielwassern u. s. w. (Engl. P. 1820 vom 27. April 1881.) Da die grosse Verdünnung der Cloakenwässer eine Destillation zur Gewinnung des Ammoniaks nicht rentabel macht, so soll dasselbe als Ammoniummagnesiumphosphat niedergeschlagen werden; aber nicht, wie bisher, mit Hülfe eines (zu kostspieligen) löslichen Phosphats und eines Magnesiumsalzes, sondern von freier Phosphorsäure und Magnesia.

Zur Fällung der Magnesia aus ihren Lösungen, auch aus Seewasser, dient gelöschter Kalk in kleinen Fragmenten von genügender Porosität, welchen in systematischer Weise die Magnesialösung begegnet. Die Bruchstücke werden zweckmässig aus Kalkhydrat und gebranntem Dolomit hergestellt. Allmälig wird der Kalk dieser Stücke

vollständig durch Magnesia ersetzt. Bei Gegenwart von Sulfaten in der Magnesialösung werde diese erst durch ein Kalksalz gefällt. Um das Ammoniak aus den Abwässern zu fällen, werden aus diesen die festen Stoffe erst abgeschieden, oder bei dem Ammoniummagnesiumphosphat belassen. Da der voluminöse Niederschlag aus schwachen Magnesialösungen, wie Seewasser, kaum zu filtriren ist, so wird die Magnesia als basisches Phosphat gefällt, welches sich leicht absetzt. Letzteres dient dann zur Fällung der ammoniakalischen Flüssigkeit.

Die Lösung der Phosphorsäure wird durch Behandlung von Knochen oder mineralischen Phosphaten mit Schwefelsäure erhalten. Sind letztere pulverförmig vorhanden, so werden sie erst mit concentrirter Schwefelsäure in grössere, aber poröse Massen gebracht, die dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt werden, und zwar auch in systematischer Weise.

J. B. M. P. Closson in Paris. Behandlung von Dolomit und magnesiahaltigen Kalksteinen. (Engl. P. 1720 vom 20. April 1881.) Der Dolomit wird bei einer solchen Temperatur (500—600°) gebrannt, dass nur das Magnesiumcarbonat seine Kohlensäure entlässt. Die Masse wird dann fein gepulvert und einem Gebläsewind ausgesetzt oder einem Schlämm- und Waschprocess unterworfen. Wenn die dargestellte Magnesia Kalk enthält, so kann dieser durch Behandlung mit Soda in Carbonat umgewandelt oder durch Zucker in Lösung übergeführt werden.

J. B. M. P. Closson in Paris. Fabrikation von Soda und Pottasche. (Engl. P. 1721 vom 20. April 1881.) Chlorkalium wird in bekannter Weise in Sulfat umgewandelt. Dieses Sulfat wird mit einer Lösung von Calciumsaccharat behandelt. Die vom Gyps getrennte Lösung von Kaliumsaccharat wird mit Kohlensäure übersättigt und die Zuckerlösung von dem gefällten Kaliumbicarbonat abgeschieden und wiederum gebraucht. Die geringe Menge Calciumsulfat, welche in Lösung geblieben ist, setzt sich mit Kaliumcarbonat um. Der kohlensaure Kalk wird aber durch die eingeleitete Kohlensäure wieder in Lösung gebracht.

John Cawley in Newark, New Jersey. Fabrikation einer weissen Zinkfarbe. (Engl. P. 1915 vom 3. Mai 1881.) Die Erfindung besteht in dem Zusatz von über 5 pCt. Magnesia zu Zinksulfid oder dem Gemisch von Zinksulfid und Baryum- oder Calciumsulfat, ehe dasselbe calcinirt wird.

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung des Croceinscharlachs, des Croceingelb und anderer rother und gelber Farbstoffe aus

einer neuen Monosulfosäure des Betanaphtols. (D. P. 18027 vom 18. März 1881.) Bei der Sulfurirung des β-Naphtols in möglichst niedriger Temperatur und kurzer Dauer entsteht neben der bereits bekannten, von Schäffer entdeckten, noch eine zweite isomere Monosulfosäure, die sich von jener dadurch unterscheidet, dass das Natriumsalz in Alkohol sehr leicht löslich ist und dass dieselbe Nitroproducte liefert.

100 kg β-Naphtol werden möglichst rasch in 200 kg Schwefelsäure von 66° eingetragen, wobei die Temperatur 50—60° nicht überschritten werden darf. Durch Behandlung der Natriumsalze mit Alkohol werden die beiden Sulfosäuren von einander getrennt. Das leicht lösliche Salz giebt mit Diazoverbindungen echte gelbrothe Farbstoffe. Das Croceinscharlach wird folgendermaassen dargestellt: 50 kg Amidoazobenzolmonosulfosäure werden mit Salzsäure und Natriumnitrit diazotirt. Die Diazoazobenzolsulfosäure bringt man in eine Lösung von 75 kg β-Naphtol-Sulfosäure in 500 L Wasser und 140 kg 10procentigem Ammoniak.

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\N_2.C_6H_4.N_2.Cl\end{cases} + C_{10}H_6\begin{cases}ONa\\SO_3Na\end{cases} + 2NH_3$$
$$= C_6H_4\begin{cases}SO_3.NH_4\\N_2.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6\end{cases}\begin{cases}ONa\\SO_3Na\end{cases} + NH_4Cl.$$

Bei Anwendung freien Amidoazobenzols anstatt der Sulfosäure zeigt der Farbstoff eine etwas gelbere Nuance. Die Homologen des Amidoazobenzols liefern blaurothe, Diazobenzol und Homologe rothgelbe Farbstoffe, α-Diazonaphtalin einen blaurothen, β-Diazonaphtalin einen ziegelrothen Farbstoff. Die neue β-Naphtolsulfosäure giebt mit Salpetersäure von 50 pCt. bei 40 — 50° Nitroprodukte, deren Alkalisalze in Wasser leicht löslich und schön gelbe Farbstoffe (Croceingelb) sind.

M. E. Sanlaville und Rod. Laligant in Paris. Explosivstoffe. (Engl. P. 2488 vom 8. Juni 1881.) Die neuen, von den Erfindern »Asphalin« genannten Explosivstoffe bestehen aus Mischungen, die weder die Neigung haben, chemische Verbindungen unter einander einzugehen (wie Schiesspulver), noch sich chemisch zu zersetzen oder dissociiren (wie Nitroglycerin), welche aber unter dem Einflusse eines Reagens, »Calorigen« genannt, die eine oder andere Eigenschaft erlangen. Für ein Asphalin wird die Formel gegeben: 36.06 Natrium- oder Kaliumbisulfat, 28.60 Kalium- oder Natriumnitrat, 9.20 Glycerin; für das Calorigen: gleiche Theile Kaliumchlorat und Kohle. Bei der Entzündung wird Salpetersäure frei, welche mit dem Glycerin Nitroglycerin bildet, das dann die Hauptwirkung hervorbringt.

John Dixon in Richmond, Colonie Victoria. Fabrikation von Leuchtgas. (Engl. P. 2528 vom 10. Juni 1881.) Die Patentschrift beschreibt mit grosser Ausführlichkeit und unter Anwendung von 22 Zeichnungen, wie ein Mischmasch der verschiedensten Metalle und Säuren, wie Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Natrium u. s. w., Salpetersäure, Salzsäure, und »Kerosin« durch Destillation in rothglühenden Retorten ein mit blendendem Licht brennendes »metallisches Leuchtgas« liefert.

L. T. Wright in Beckton. Reinigung von Leuchtgas. (Engl. P. 4133 vom 26. September 1881.) Das Gas wird mit ein wenig Luft gemischt, im Scrubber von Theer befreit, auf 225° erhitzt, dann abgekühlt und über feuchte Thierkohle geleitet.

S. G. Thomas in London. Fabrikation basischer Ziegel. (Engl. P. 4384 vom 8. Oktober 1881.) Magnesia, deren Hydrat oder Carbonat, deren Gehalt an Kieselsäure 5 pCt nicht übersteigt, wird in Blöcke geformt, die bei intensiver Weissgluth gebrannt werden. Das Material, dessen Volumen stark abgenommen hat, wird zermahlen und mit Oel, oder Wasser, Theer u. dgl. zu einer plastischen Masse gemischt, aus welcher unter Zusatz von Cokesstaub oder Graphit Ziegel geformt werden. Diese Ziegel werden wiederum starker Weissgluth ausgesetzt. Sie erleiden dann keine Schwindung mehr.

N. von Derschau in St. Petersburg. Reinigung von Wasser. (Engl. P. 3940 vom 12. September 1881.) Das Wasser geht unter Druck durch eine Reihe gusseiserner Cylinder, die inwendig mit auswechselbaren Zinkblechen ausgerüstet sind, und einen Filtrirstoff enthalten. Dieser besteht aus einer Mischung gleicher Theile Magnesia und Sägespänen. Nach Berührung mit Wasser bildet sich Magnesiahydrat, das fest an den Sägespänen haftet und das die Bicarbonate von Calcium und Magnesium fällt und Gyps zersetzt. Das Wasser soll 15 Minuten mit der grossen Oberfläche des Magnesiumhydrats in Berührung bleiben.

Ch. Thomas in Bristol und Alb. Domeyer in London. Behandlung von Seifenlaugen und Glycerin. (Engl. P. 2462 vom 4. Juni 1881.) Die Seifenlauge wird soweit concentrirt, bis sich Kochsalz auszuscheiden beginnt. Der Flüssigkeit wird $1-1^1/_2$ pCt. Säure zugesetzt, wodurch sich noch vorhandene Seifensubstanz zersetzt, harzige Stoffe ausgeschieden und andere Stoffe gefällt werden. Die sich an der Oberfläche sammelnden fetten Säuren und Harze werden abgeschöpft. Die darauf filtrirte Flüssigkeit wird weiter eingedampft. Das erhaltene Rohglycerin wird mit einem Theerkohlenwasserstoff, Petroleum, Schwefelkohlenstoff oder Amylalkohol gewaschen, welche

Stoffe die Verunreinigungen lösen. Was von diesen Mitteln zurückbleibt, wird durch Behandlung des Glycerins mit heisser Luft entfernt. Der zur Concentration der Laugen benutzte Apparat besteht aus einem Cylinder mit geneigten Flächen im Innern, über welche die Laugen herunterrieseln und dabei einem Strom heisser Luft begegnen.

R. Dalton in Frankfurt a. M. Neuerungen in der Seifenfabrikation. (D. P. 18214 vom 19. Juli 1881.) Das Fett wird mit sehr concentrirter Natronlauge (von 38° B.) verseift. Die eingedampfte Unterlauge wird noch einmal zur Verseifung benutzt und auf diese Weise an Glycerin angereichert. Zum Aussalzen ist nur eine sehr geringe Menge Kochsalz oder Alkalisulfat erforderlich.

Nath. Chapman Mitchell in Philadelphia. Verfahren zur Wiedergewinnung von Gummi aus Abfällen von Gummiwaaren. (D. P. 18136 vom 22. November 1881.) Die Abfälle werden mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure bei hoher Temperatur behandelt. Das Gewebe wird zerstört und die Mineralsalze werden entfernt. Die dicke Masse wird in einer Waschmaschine gereinigt. Wenn die Abfälle grössere Klumpen bilden, so wird zweckmässig ausser den Säuren etwas Benzin zugesetzt. Die hohe Temperatur wird durch Dampf unter Druck erzeugt, wobei Vorkehrungen getroffen sind, dass der Dampf abzieht und die Schwefelsäure nicht verdünnen kann.

T. Bischoff in Hamburg. Graphitfilz und Anstrichmasse für Kessel und Rohrumhüllungen. (D. P. 16875 vom 28. Juni 1881.) Der Filz wird mit einer Mischung von Wasserglas und Graphitpulver getränkt. Die Anstrichmasse besteht aus Wasserglas, Graphit und zerschnittenen Pflanzentheilen.

Hugo Krüger in Glasgow. Verfahren natürliche Blumen und Blätter zu färben und zu conserviren. (D. P. 17973 vom 21. April 1881.) Die Pflanzentheile werden mit den gepulverten Farbstoffen in trockenem Zustande, eventuell nach Einreibung mit Oel, bepinselt oder bestäubt und, in feinem, heissem Sand eingebettet, getrocknet.

Carl Temmel in Lyczkowice. Metallsiebe für Filtrirzwecke als Ersatz der Siebe von Leinen. (P. P. 17184 vom 14. April 1881.) Ein feines Gewebe aus Metalldraht wird in der Richtung der Kette und in der des Schusses dicht gehämmert und darauf durch Walzen gestreckt. Das Gewebe wird dadurch so dicht, dass nur eben das Licht hindurchschimmert.

Paul Broedtler in Swaroschin. Kohlensäureentwickler für Bierdruckapparate. (D. P. 17692 vom 27. Juli 1881.) Der

Apparat ist durch eine Scheidewand in zwei Räume getheilt; in den unteren kommt die Säure, in den oberen der Marmor oder dgl. Die Scheidewand enthält an einer Stelle eine Oeffnung, auf der entgegengesetzten Seite eine Reihe Löcher. Zum Gebrauch wird der Apparat so umgekippt, dass die Säure durch die eine Oeffnung allmählich zu dem Marmor tritt. Die Kohlensäure entweicht aus einem Tubulus.

Nächste Sitzung: Montag, 12. Juni 1882 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 12. Juni 1882.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 11. Juni.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Otto Schnitzlein, Erlangen;
Theodor Benas, Berlin;
Ernst Schultz, Bruno Frost, Moritz Weinig, } Strassburg;
Emil Friedländer, Alexander Matschek, Rudolf Heim, Alexander Martini, } Zürich.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Albert Remy, Bonn, Mohrstrasse 1 (durch O. Wallach und L. Claisen);
Carl F. G. Söllscher, John Holm, Jean Duval, } Univers.-Laborator., Genf (durch P. Tönnies und C. Graebe);
Leonidas Zwerinzen, St. Petersburg (durch J. Wagner und A. Hantzsch);
Karl Langenbeck, University of Cincinnati, Ohio (durch R. B. Warder und F. W. Clarke);
Dr. L. W. Volney, Mott Avenue, New-York (durch Wm. Rupp und M. Benjamin);
F. L. Slocum, L. J. Morris, Philipp Buch, Georg Haehl, } Chemisches Institut, Strassburg (durch S. Levy und G. Schultz);

Lewis J. Wright, F. Ch. S., Beckton, North Woolwich (durch C. Glaser und H. Brunck);
Josef Noertershaeuser, Chemisches Institut, Würzburg (durch R. Friedrich und Ferd. Bergmann);
Prof. J. P. Cooke, Harvard University, Cambrigde. Mass. (durch A. W. Hofmann und Ferd. Tiemann);
Dr. Ross Wilkins, Karlstrasse 39,
William H. Claus, Arcisstrasse 1,
} München, (durch W. Koenigs und O. Fischer);
Dr. J. E. Matschews, 46 Hilldrop Road, London N (durch L. Claisen und H. Klinger);
E. A. Merck.
L. Merck,
W. Eckert.
R. Schultze.
C. Richter.
M. Zieger.
F. Tosse.
J. Mitteis.
M. Neide.
J. Sauermann,
A. Gerloff,
A. Sternberg,
} Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i./B. (durch Ad. Claus und C. Willgerodt);
Petro Corbetta.
Menozzi Angelo,
Cantoni Lodovico,
De Marchi Arturo,
Erba Ulisse.
} Höhere Ackerbauschule, Mailand (durch G. Carnelutti und W. Körner).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

27. Rudolf v. Wagner's Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie u. s. w. für das Jahr 1881. Fortgesetzt von Ferdinand Fischer. XXVII. od. neue Folge XII. Jahrgang. Leipzig 1882. (Vom Herausgeber.)
1314. Groshans, J. A. Ein neues Gesetz, analog dem Gesetz von Avogadro. Deutsch von F. Roth. Leipzig 1882. (Verf.)
1315. Konya, S. Chemische Untersuchung der Mineralquellen zu Slanik in Rumänien. Wien 1881. (Verf.)
1316. Mixter, W. G. On urea from ammonia and carbon dioxyde. Sep.-Abdr. (Verf.)
1317. Waller, E. The water supply of the city of New-York.
1318. von Salis, Emanuel. Ueber Dinitro- und Trinitroderivate der Kresole. Inaug.-Diss. Zürich 1881. (Verf.)

Vom American institute of mining engineers:

1319. Eustis, W. E. C. und H. M. Howe. Contributions to the metallurgy of nickel and of copper.
1320. Cabot, John W. Note on manganese in Bessemer rail-steel.
1321. Blake, F. C. Test support for the English cupellation furnace.
1322. Adams, W. H. Coals in Mexico — Santa Rosa District.
1323. Frazier, B. W. On chimney draught.
1324. Keith, N. S. Electrical apparatus and processes for the mining and metallurgical engineer.
1325. Nicholson, Frank. A review of the Ste Genevieve copper deposit.
1326. Randolph, John C. F. The new mill at Batopilas, State of Chihuahua, Mexico.
1327. Sandberg, C. P. Iron and steel considered as structural materials.
1328. Smock, John C. Valuation of iron mines in New-York and New-Jersey.
1329. Wrigley, Henry E. The amount of oil remaining in Pensylvania and New-York.
1330. Wilm, Theodor. Zur Chemie der Platinmetalle. (Inaug.-Diss. Dorpat.) Petersburg 1882. (Verf.)

Der Vorsitzende: C. Liebermann. Der Schriftführer: A. Pinner.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 11. Juni 1882.

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

1. Die Publications-Commission legt im Verfolg des ihr in der Sitzung vom 7. Januar 1882 ertheilten Auftrages eine Geschäftsordnung vor, welche in der nachstehenden Fassung die Billigung des Vorstandes erhält.

Geschäftsordnung der Publications-Commission.

§ 1.

Die Publications-Commission besteht aus vier im Anfang eines jeden Jahres vom Vorstande zu wählenden Mitgliedern desselben und dem Redacteur.

§ 2.

Der Redacteur ist dem Vorstande für den richtigen Abdruck der in die »Berichte« aufzunehmenden Abhandlungen verantwortlich. Er bringt die eingehenden Abhandlungen zum Abdruck, insofern er gegen

die Aufnahme derselben nicht Bedenken irgend welcher Art trägt; im letzteren Falle hat er über die fraglichen Aufsätze das Urtheil der Publications-Commission einzuholen.

§ 3.

Die Publications-Commission hat die Aufgabe:

1. Die Gediegenheit des wissenschaftlichen Inhalts der »Berichte« im Allgemeinen zu überwachen und besonders darauf zu achten, dass bei zum Abdruck kommenden Discussionen, die Grenzen einer sachlichen Kritik nicht überschritten werden.

2. Die Zweckmässigkeit der inneren und äusseren Ausstattung der »Berichte« im Auge zu behalten und eventuell behufs Verbesserung derselben Anträge an den Vorstand zu richten.

3. Die von dem Redacteur an sie gesandten Abhandlungen zu qeurtheilen und

4. Beschwerden zu prüfen, welche über die Redaction bei dem Vorstande einlaufen und dem letzteren darüber Bericht zu erstatten.

§ 4.

Die Publications-Commission wählt aus ihrer Mitte im Anfang eines jeden Jahres einen Vorsitzenden. Derselbe lässt die von dem Redacteur beanstandeten Abhandlungen bei den einzelnen Mitgliedern der Publications-Commission circuliren; er beruft unter Mittheilung der Tagesordnung die Mitglieder der Commission zu Sitzungen und leitet die Verhandlungen in denselben.

§ 5.

Die dem Urtheil der Publications-Commission unterbreiteten Abhandlungen werden nebst den gutachtlichen Aeusserungen von demjenigen Commissionsmitgliede, welches dieselben zuletzt erhält, direct dem Redacteur wieder zugestellt. Dieser verfügt nach Maassgabe der von der Majorität der Commission geäusserten Ansicht den Abdruck, die Zurückweisung oder die Aenderung der ursprünglich beanstandeten Abhandlungen und ist mit der dadurch nothwendig werdenden Correspondenz mit den Autoren betraut. Für diese Maassnahme ist der Redacteur in erster Linie der Publications-Commission verantwortlich.

§ 6.

Die Publications-Commission versammelt sich mindestens zwei Male im Jahre. Eine ausserordentliche Sitzung derselben muss berufen werden, wenn zwei Mitglieder dies unter Angabe der Gründe bei dem Vorsitzenden beantragen. Die Publications-Commission ist beschlussfähig bei Anwesenheit von drei Mitgliedern. Bei Stimmengleichheit giebt die Stimme des Vorsitzenden den Ausschlag.

§ 7.

In den Sitzungen der Publications-Commission werden folgende Geschäfte erledigt:

1. Der Redacteur erstattet darin Bericht über die von ihm in Gemässheit von § 4 getroffenen Maassnahmen unter Vorlegung der bezüglichen Acten.

2. Es finden darin Berathungen über die in § 3 sub 1, 2 und 4 angeführten Gegenstände statt. Wenn dabei eine Einigung zwischen der Majorität der Commission und dem Redacteur nicht zu erzielen ist, so muss die betreffende Angelegenheit dem Vorstande zur endgültigen Entscheidung unterbreitet werden.

§ 8.

Die Publications-Commission ist befugt, über eine beanstandete Arbeit ein sachverständiges Gutachten einzuholen.

§ 9.

Die Beschlüsse der Commission werden von dem Redacteur actenmässig aufbewahrt.

2. Das Secretariat wird beauftragt, metallographische Abzüge von ausführlicheren Schriftstücken, welche dem Vorstande zur Berathung zu unterbreiten sind, den einzelnen Mitgliedern desselben, wo irgend dies angeht, einige Tage vor der betreffenden Vorstands-Sitzung zuzustellen.

3. Der Ordner der Referate wird ermächtigt, in die Referate Zeichnungen einzuschalten, wenn diese zum Verständniss unerlässlich erscheinen.

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

Mittheilungen.

268. W. H. Perkin: Ueber Circular-Polarisation durch chemische Körper unter dem Einfluss des Magneten.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Als ich vor kurzer Zeit mit den isomeren Methylcumarsäuren beschäftigt war, untersuchte ich einige physikalische Eigenschaften von gewissen Abkömmlingen derselben, unter Anderem das Vermögen ihrer Ester, unter dem Einfluss des Magneten die Polarisations-Ebene zu drehen. Später machte ich ähnliche Versuche mit den Methyl- und

Aethyl-Estern der Citracon- und Mesaconsäuren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, dass die entsprechenden Ester, obschon gleicher Zusammensetzung und gleicher chemischer Constitution, doch etwas abweichende Messungen ergaben. Die beständigeren Verbindungen gaben die höheren Zahlen.

Seit der Entdeckung der Magneto-Circularpolarisation durch Faraday haben mehrere Forscher darüber gearbeitet. Es wird aber unnöthig sein, hier näher auf deren Geschichte einzugehen, da dies schon De la Rive[1]) und Becquerel[2]) in ihren werthvollen Abhandlungen gethan haben.

Soweit der Gegenstand von früheren Beobachtern studirt worden ist, hat sich kein definitives Verhältniss zwischen der chemischen Zusammensetzung der Körper und dem Vermögen derselben, unter dem Einfluss des Magneten die Polarisationsebene zu drehen, herausgestellt.

Da ich schon etwas hierüber gearbeitet hatte, fühlte ich mich bewogen, mein Versuchsfeld zu erweitern, um möglichst zu erforschen, ob irgend ein derartiges Verhältniss existirt.

Der von mir benutzte Apparat war dem von Becquerel gebrauchten[3]) sehr ähnlich, nur war der mir zur Verfügung stehende Magnet bei weitem nicht so stark wie der Becquerel's. Ich verwandte zur Untersuchung im Allgemeinen Röhren von ca. 10 cm Länge, deren Enden, mit Glasplatten verschlossen, ein wenig in die Oeffnungen der Anker eingeschoben wurden, wie dies De la Rive empfohlen hat. Wasser und Schwefelkohlenstoff wurden als Vergleichsflüssigkeiten angewandt, und Beobachtungen wurden damit, sowohl vor als nach der Messung einer anderen Substanz gemacht, um für etwaige Aenderung der Magnetstärke Correktion anbringen zu können.

Der Berechnung seiner Resultate legte De la Rive das Verhältniss zwischen dem optischen Drehungsvermögen der betreffenden Substanz und dem des Wassers zu Grunde und nannte die das fragliche Verhältniss ausdrückende Zahl — Wasser als Einheit angenommen — das specifische Drehungsvermögen.

Becquerel dagegen nahm Schwefelkohlenstoff als Einheit und zog ausserdem bei Berechnung des Resultates den Refraktionsindex in Betracht.

Die von mir erhaltenen Ergebnisse stimmen in den meisten Fällen ziemlich gut mit denen von De la Rive und Becquerel überein und stehen scheinbar in keiner Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Substanz Es wurde

---

[1]) Ann. de Chem. et de Phys. 1868, XV, 57.
[2]) Ebendas. 1877, XII, 1.
[3]) Ann. de Chem. et de Phys. 1877, XII, 12.

aber bald klar, dass keine brauchbaren Resultate durch Berechnung der Differenzen der optischen Drehungsvermögen von Längeneinheiten flüssiger Körper zu erwarten waren. Bei den homologen Reihen z. B. durfte man vermuthen, dass bei aufsteigenden Reihen der Einfluss der Zunahme von CH_2 im Molekül auf die Längen-Einheit kleiner und kleiner werden würde. In der That ist dies auch der Fall. Bei den Jodiden der Alkohole z. B. ist der Unterschied zwischen Jodmethyl und Jodäthyl ca. 0.334 (Wasser als Einheit genommen), während der zwischen Jodäthyl und Jodpropyl ungefähr ein Drittel niedriger d. h. 0.227 ist.

Vom chemischen Gesichtspunkt aus ist es auch klar, dass sich aus einer Vergleichung der bei der Untersuchung von Längeneinheiten flüssiger Körper erhaltenen Resultate kein einfaches Verhältniss zu der chemischen Zusammensetzung der des betreffenden Körpers ergeben kann. Dies würde aber nicht der Fall sein, wenn Längeneinheiten der Dämpfe untersucht würden, da solche gleiche Längen verschiedener Körper gleich viele Moleküle enthalten würden.

Becquerel hat einen sehr schönen und complicirten Apparat für die Beobachtung des magneto-optischen Drehungsvermögens von Gasen[1]) construirt, und dadurch veranschaulicht, was für die Untersuchung der Körper im Dampfzustande nöthig sein würde. Es geht daraus hervor, dass, wenn man die Grösse des Apparates und die Schwierigkeit, gleiche Temperaturen zu erhalten, in Betracht zieht, es beinahe unmöglich erscheint, die Mehrzahl der Körper im Dampfzustande zu untersuchen. Es ist aber leicht, die durch Untersuchung der Längeneinheiten flüssiger Körper erhaltenen Zahlen auf solche Flüssigkeitssäulen zu beziehen, welche in demselben Verhältnisse zu einander stehen wie die Molekulargewichte. Hierbei muss natürlich eine Correktion für die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten gemacht werden.

Dieses Verhältniss wird durch die einfache Formel

$$\frac{\varepsilon \times Mw}{\alpha}$$

erhalten, wo ε die beobachtete Drehung, Mw das Molekulargewicht und α das specifische Gewicht bedeutet.

Nachdem man diese Berechnung sowohl für Wasser als auch für die betreffende Substanz gemacht hat, ist es nur nöthig, die zuletzt erhaltene Zahl durch die zuerst erhaltene zu dividiren, um das »molekular-magnetische Drehungsvermögen«, oder kurz das »Molekular-Drehungsvermögen« zu bekommen.

In dieser Weise berechnet, zeigen die erhaltenen Zahlen, dass das Molekular-Drehungsvermögen in regelmässiger oder verhältnissmässig

[1]) Ann. de Chem. et de Phys. 1880, XXI, 289.

regelmässiger Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung steht. Dies wird aus den Resultaten, die ich von den Jodiden der Alkoholreihe erhalten habe, ersichtlich:

Substanz	Molekular-Drehungsvermögen	Diff. für CH_2
Wasser	1.00	
Jodmethyl	9.07	1.12
Jodäthyl	10.19	1.20
Jodpropyl	11.39	2.00 = 1.0 × 2
Jodamyl	13.14	

Das aus dem Mittel zweier Beobachtungen de la Rive's berechnete molekulare Drehungsvermögen für Jodäthyl ist 10.10 [1]).

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass jeder Zunahme des Molekulargewichts um CH_2 eine Differenz von 1 bis 1.2 entspricht.

Becquerel hat eine der obigen entsprechende Reihe von Alkoholen untersucht (Mythylalkohol ausgenommen). [2]) De la Rive hat Aethyl- und Amylalkohole geprüft. Die aus den verschiedenen Ergebnissen berechneten Molekular-Drehungsvermögen sind die folgenden (Wasser als Einheit angenommen):

	Becquerel	De la Rive	Perkin	Mittel	Differenzen
Methylalkohol . .	—	—	1.62	1.62	1.06
Aethylalkohol . .	2.64 [3])	2.78	2.63	2.68	1.06
Propylalkohol . .	3.74	—	—	3.74	1.14
Butylalkohol . .	4.88	—	—	4.88	1.12
Amylalkohol . .	6.06	5.95	—	6.00	

Diese Reihe zeigt, dass die Differenz von CH_2 bei den Alkoholen den nämlichen Unterschied wie bei den Jodiden derselben ergiebt.

Kürzlich untersuchte ich das molekular-magnetische Drehungsvermögens eines Präparates Amylen. Diese Substanz ist dadurch von Interesse, dass C_5H_{10} gleich $CH_2 \times 5$ ist. Das aus den erhaltenen Zahlen berechnete molekulare Drehungsvermögen des Amylens ist 5.87. Dies ist nur wenig mehr als fünfmal der Werth für CH_2, der nach dem Mittel der angeführten Zahlen berechnet, 5.5 ergeben würde.

---

[1]) Ann. de Chem. et de Phys. 1871, XXII, 12, 18.
[2]) Ann. de Chem. et de Phys. 1877, XII, 37.
[3]) In Becquerel's Abhandlung scheint Methylalkohol ein Druckfehler für Aethylalkohol zu sein.

Bei den oben angegebenen Zahlen rühren einige kleine Differenzen (ausserhalb der Versuchsfehler) wahrscheinlich von der Thatsache her, dass nicht alle untersuchten Körper normale Verbindungen sind. Das Jodamyl z. B. war der Isokörper und die von Becquerel untersuchten Butyl- und Amylalkohole enthielten aller Wahrscheinlichkeit nach auch Isoalkohole.

De la Rive zeigte zuerst, dass isomere und metamere Verbindungen unter dem Einflusse des Magneten etwas abweichende Zahlen geben. In seiner schon erwähnten Abhandlung giebt er die Zahlen an, welche er bei der Untersuchung des Amylalkohols (Iso?) und des Amylenhydrats von Würtz erhielt. Er fand, dass das letztere etwas kleinere Zahlen gab als der erstere. Die aus seinen Zahlen berechneten molekularen Drehungsvermögen auf Wasser als Einheit bezogen sind:

Amylalkohol	5.95
Amylenhydrat . . .	5.81
	0.14 Differenz.

Nach diesen Zahlen sind die oben angegebenen Resultate dadurch nicht beträchtlich beeinflusst, dass einige der Körper Isoverbindungen gewesen sind.

Ich habe, um den Einfluss der Isomerie auf das optische Drehungsvermögen weiter festzustellen, die Chloride des Aethylens und Aethylidens nach der angedeuteten Richtung studirt. Das zuletzt genannte giebt die kleineren Zahlen. Dies ist von grossem Interesse und bedarf eines sorgfältigen Studiums. Wie bereits bemerkt, zeigen auch die sogenannten physikalischen Isomeren etwas verschiedene optische Drehungsvermögen.

Bezüglich der aromatischen Verbindungen ist bis jetzt nur wenig gethan worden. Die einzigen veröffentlichten Messungen von definirten Körpern sind die des Benzols, Toluols und Xylols durch Becquerel. Ich habe diese und andere Kohlenwaaserstoffe ebenfalls untersucht, beabsichtige aber nicht, diesen Gegenstand jetzt zu besprechen, da nach meiner Ansicht die schon bekannten Thatsachen noch nicht zahlreich genug sind, um mit Vortheil daraus allgemeine Schlüsse ziehen zu können. Das Studium der aromatischen Reihe verspricht aber von grossem Interesse zu werden. Aus den bereits angestellten Experimenten scheint wenigstens hervorzugehen, dass bedeutende Unterschiede zwischen Ortho-, Meta- und Paraverbindungen existiren. Solange diese Versuche mich beschäftigen, werde ich anderen Gebieten des fraglichen Versuchsfeldes, z. B. dem Einfluss, welchen die Substitution von Wasserstoffatomen durch Alkoholradicale in den aroma-

tischen Verbindungen auf das molekular-magnetische Drehungsvermögen ausübt, eine nur geringe Aufmerksamkeit widmen können.

Ich habe jetzt einen stärkeren Elektromagnet bekommen und beabsichtige, diese Arbeit in der angedeuteten Richtung fortzusetzen, da wie mir scheint, dabei Resultate zu erhalten sind, welche für die Chemiker von praktischem Werthe sein können.

269. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber einige Reaktionen des Aethylenbromids.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Aethylenbromid und Silberoxyd. In der Hoffnung, in glatter Weise Glykol zu erhalten, haben wir Aethylenbromid mit (1 Molekül) Silberoxyd und Wasser (6 Theile auf 1 Theil $C_2H_4 . Br_2$) im Wasserbade am Rückflusskühler digerirt. Eine Einwirkung erfolgte sehr rasch, es schied sich Bromsilber ab und der Kolben bedeckte sich mit einem Silberspiegel. In der Flüssigkeit liess sich leicht Aldehyd nachweisen und ausserdem enthielt dieselbe eine kleine Menge Silberacetat. Vergebens haben wir aber nach Glykol oder Glykolbromhydrin C_2H_5BrO geforscht.

Nimmt man in dieser Reaktion einen Austausch von Brom gegen Sauerstoff an, so wäre die Bildung von Aethylenoxyd resp. Glykol zu gewärtigen gewesen. Die Entstehung von Aldehyd durch Umwandlung von zunächst gebildetem Glykol zu erklären, ist wenig wahrscheinlich. Bekanntlich gelingt diese Umwandlung erst bei 200°, während in unseren Versuchen die Temperatur stets unter 100° blieb. Eher ist zu vermuthen, dass das Aethylenbromid in Bromwasserstoff und Bromäthylen C_2H_3Br zerlegt wird, welches sich dann weiter mit Silberoxyd und Wasser in Bromsilber und Aldehyd umsetzt. Wir bemerken aber, dass während der ganzen Dauer des Versuches keine Gase — namentlich kein Bromäthylen — auftraten.

Aethylenbromid und Silbercarbonat. Ein Gemenge von 41 Theilen Ag_2CO_3, 55½ Theilen $C_2H_4 . Br_2$ und 180 Theilen H_2O wurde im Wasserbade, am Kühler, auf 55° erhitzt (um ein Zerfallen des Silbercarbonates zu vermeiden). Nach mehrtägigem Digeriren war die Umsetzung vollendet und aus der Flüssigkeit konnte mit Leichtigkeit Glykol isolirt werden. Silbercarbonat wirkt also anders als Silberoxyd auf Aethylenbromid ein; es verhält sich ähnlich wie Kaliumcarbonat. — Bei einem Versuche, wo wir, um die secundäre Wirkung des Wassers auszuschliessen, das Gemenge von trocknem

Silbercarbonat und Aethylenbromid mit Benzol verdünnten und auf 55° erhitzten, erhielten wir nach dem Verdunsten des Benzols ein schwarzes, schweres Oel (Bromäthylcarbonat $(C_2H_4Br)_2 . CO_3$ (?).

Aethylenbromid und Silbersulfat. Aethylenbromid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Silbersulfat nicht ein. Auch in Gegenwart von Aether erfolgt die Reaktion beim Digeriren nur langsam. Am wirksamsten erwies es sich, das Gemisch mit Benzol zu verdünnen und im Wasserbade zu erwärmen. Es erfolgte nun rasch eine Umsetzung, gleichzeitig färbte sich aber die Benzollösung schwarz. Sie wurde abfiltrirt, in gelinder Wärme verdunstet und der ölige Rückstand mit Wasser gewaschen. Wir lösten dann das Oel in absolutem Aether und verdunsteten die filtrirte Lösung. Es hinterblieb nun Bromäthylsulfat $(CH_2Br . CH_2O)_2SO_2$. Es ist dies ein schweres, nicht unzersetzt siedendes, in Wasser unlösliches Oel von schwarzer Farbe. Da eine weitere Reinigung des Oeles nicht gelang, so wurden auch bei der Analyse nur angenäherte Zahlen erhalten (gefunden: C = 26.0; H = 2.9; berechnet: C = 15.4; H = 2.6). Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Oel unter Bildung von Bromäthylschwefelsäure, $(C_2H_4Br)HSO_4$ und zuletzt in Schwefelsäure, Bromwasserstoffsäure und Glykol.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass dieser Ester sogar auch in Gegenwart stark überschüssigen Silbersulfates entsteht. (Wir nahmen 1 Molekül Ag_2SO_4 auf 1 Molekül $C_2H_4 . Br_2$.)

Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn man das Gemenge von Aethylenbromid und Silbersulfat mit Wasser auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit bleibt dann ganz farblos, es scheidet sich AgBr ab und die Lösung hält Bromäthylschwefelsäure $(CH_2Br . CH_2) . HSO_4$. Auch jetzt erfolgt die Umsetzung nur zwischen 2 Molekülen Aethylenbromid und einem Moleküle Silbersulfat.

Von der gebildeten Bromäthylschwefelsäure haben wir bis jetzt nur das Baryumsalz untersucht. Es krystallisirt, löst sich sehr leicht in Wasser und ist höchst unbeständig. Schon beim gelinden Erwärmen der Lösung fällt Baryumsulfat aus und die Lösung hält nun Glykol.

$$(CH_2Br . CH_2 . O . SO_2 . O)_2Ba + 2H_2O = BaSO_4 + C_2H_4(OH)_2 + H_2SO_4 + 2HBr.$$

Seiner Bildung nach könnte diese Säure identisch sein mit dem Produkte der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Aethylenbromid (Wroblevsky, Zeitschrift f. Chemie 1868, S. 563), wenn man sich die Reaktion in folgender Weise vor sich gehend denkt:

$$CH_2Br . CH_2Br + SO_3 = CH_2Br . CH_2O . SO_2Br \text{ und}$$
$$CH_2Br . CH_2O . SO_2Br + H_2O = CH_2Br . CH_2 . O . SO_2 . OH + HBr.$$

Wir haben zum Vergleiche diese Säure dargestellt und zwar durch Eintragen von festem Schwefelsäureanhydrid in Aethylenbromid. Die Reaktion erfolgt sehr ruhig; wir liessen das Produkt in gelinder Wärme stehen, bis das freie Brom abgedunstet war. Dann wurde mit Baryt neutralisirt und die Lösung verdunstet. Wir erhielten sehr schöne, glänzende Säulen des Salzes $(C_2H_4Br.SO_4)_2Ba$. Dasselbe schien in Wasser viel schwerer löslich zu sein, als das Salz aus Aethylenbromid und Silbersulfat und seine wässrige Lösung trübte sich erst bei längerem Kochen. Eine gewogene Menge jenes Salzes (aus $C_2H_4.Br_2$ und SO_3) wurde so lange mit Wasser digerirt, als noch ein Niederschlag von Baryumsulfat sich bildete. Diesen Niederschlag wogen wir und fällten im Filtrate die freie Schwefelsäure durch Baryt. Es wurde nun genau eine ebenso grosse Menge Baryumsulfat erhalten, wie im ersten Falle. Also auch dieses Salz zerfällt in ähnlicher Weise:

$$(C_2H_4Br.SO_4)_2Ba = BaSO_4 + H_2SO_4 + 2\,C_2H_3Br\ (?).$$

Die Gegenwart von Glykol haben wir im Filtrate vom zweiten Baryumsulfatniederschlage nicht nachweisen können. Die Lösung hielt wesentlich nur Brombaryum.

Obige Versuche machen es wahrscheinlich, dass die auf beiden Wegen erhaltenen Salze $(C_2H_4Br.SO_4)_2Ba$ nicht identisch sind.

Aethylenchlorid und Silbersulfat wirken, in Gegenwart von Wasser bei 100° nicht auf einander ein. Auch zwischen Aethylenbromid, Silbersulfit und Wasser haben wir bei 55° keine Umsetzung wahrnehmen können.

St. Petersburg, technologisches Institut.

---

270. L. Marquardt: Quantitative Bestimmung des Fuselöls im Branntwein.

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

Die quantitative Ermittelung des Fuselöls resp. Amylalkohols im Branntwein ist vielfach Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen, ohne dass es bisher gelungen wäre, eine brauchbare Methode aufzufinden. Selbst die Nachweisung allein des Fuselöls hat nicht selten zu entgegengesetzten Meinungen und Resultaten geführt, zumal wenn diese Substanz nicht in grösserer Menge vorhanden war. Ich habe mir deshalb die Aufgabe gestellt, ein zuverlässiges Verfahren aufzufinden und werde im Folgenden zeigen, dass nicht allein die qualitative

Ermittelung des Fuselöls resp. Amylalkohols, sondern auch die quantitative Bestimmung desselben keine Schwierigkeit mehr bietet.

Ich führe sofort von mehreren zufriedenstellenden Bestimmungen ein Beispiel an, aus welchem am besten die Sicherheit meines Verfahrens sich ergeben wird.

In 1000 g eines 30procentigen Branntweins, bereitet durch Vermischen eines 95procentigen Alkohols mit Wasser, wurde 1 g eines *käuflichen Amylalkohols aufgelöst. Davon wurden 150 g mit einem* gleichen Volumen Wasser und 50 ccm Chloroform ca. 1/4 Stunde lang tüchtig geschüttelt und diese Operation mit der abgehobenen wässerigen Schicht und weiteren 50 ccm Chloroform noch 2 Mal wiederholt. Die vereinigten 150 ccm Chloroform wurden hierauf mit dem gleichen Volumen Wasser ebenfalls 1/4 Stunde lang tüchtig durchschüttelt und dieses noch 2 Mal nach Abhebung der oberen Schicht mit derselben Menge Wasser wiederholt. Das alles Fuselöl aber keinen Alkohol mehr enthaltende Chloroform wurde mit einer Auflösung von 5 g Kaliumbichromat in 30 g Wasser und mit 2 g Schwefelsäure übergossen und in einer starken, gut verkorkten Flasche ca. 6 Stunden lang im Wasserbade bei 85° C. unter öfterem Umschütteln erhitzt. Ich empfehle, nicht mehr Schwefelsäure auf die angegebene Menge Chromsalz zu nehmen, um eine, wenn auch nur geringgradige Oxydation des Chloroforms möglichst zu verhüten. Ganz vermeiden lässt sie sich nicht, doch ist dieselbe bei Berücksichtigung dieses Umstandes ohne Einfluss auf das Resultat. Es entsteht nämlich eine sehr geringe Menge Phosgengas und Chlor, worauf jenes weiter sich mit Wasser in Kohlensäure und Salzsäure umsetzt. Die kleine Menge Chlor, welche ich nur ein Mal bei Anwendung einer grösseren Quantität Schwefelsäure wahrnahm, wurde bei 2 g Schwefelsäure nicht bemerkt und hat keinen störenden Einfluss, während die kleine Verunreinigung mit Salzsäure zu berücksichtigen ist.

Nach beendigter Oxydation wurde der Inhalt der Flasche incl. Chloroform in einen Destillirkolben gebracht, der Rest mit Wasser nachgespült und bis auf ca. 20 ccm abdestillirt. Der Rückstand, welcher noch ziemlich stark nach Valeriansäure roch, wurde mit 80 ccm Wasser übergossen und nun bis auf einen Rest von 5 ccm abdestillirt. Man beobachtete in dem Destillirkolben sowie in dem Destillate kleine Mengen fester Fettsäuren, ein Beweis, dass der käufliche Amylalkohol noch aus dem Fuselöl stammende Verunreinigungen, besonders flüchtige Fettsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalt in geringer Quantität enthielt.

Das mit dem Chloroform 2 Schichten bildende Destillat wurde nun mit Baryumcarbonat vermischt und am Rückflusskühler ca. 30 Mi-

nuten lang digerirt. Darauf wurde das Chloroform abdestillirt, der Rest auf dem Wasserbade bis auf ca. 5 ccm abgedampft, das überschüssige Baryumcarbonat abfiltrirt, dieses mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene abgedampft. Der Rückstand, welcher 0.396 g betrug, wurde mit Wasser und ein paar Tropfen Salpetersäure zu 100 ccm aufgelöst und davon je 50 ccm zur Bestimmung einerseits des Baryts, andererseits des Baryumchlorids verwandt. Beim Ansäuern trat sofort der intensive Valeriansäuregeruch auf; Essigsäure machte sich nicht im mindesten bemerkbar.

Die Chlorbestimmung ergab für 100 ccm 0.0638 g Baryumchlorid, welches von 0.396 g des obigen Rückstandes abzuziehen ist. Die Differenz beträgt 0.3322 g. An Baryt wurden auf 100 ccm erhalten 0.18004 g. Hiervon ist abzuziehen der dem Baryumchlorid entsprechende Baryt d. i. 0.0469 g. Es bleibt 0.13314 g Baryt übrig, welcher in 0.3322 g Barytsalz enthalten ist, also 40.07 pCt. desselben ausmacht. Da valeriansaures Baryum 45.13 pCt. Baryt enthält, so ist dieses Salz der bei Weitem überwiegende Bestandtheil des Barytsalzes. Ganz reines, valeriansaures Baryum kann nun erhalten werden, wenn reiner Amylalkohol vorhanden war. Fuselöl und käuflicher Amylalkohol enthalten aber noch Fettsäuren mit mehr als 5 Atomen Kohlenstoff, deren Barytsalze sich neben dem valeriansauren Baryum wiederfinden. Da diese weniger als 45.13 pCt. Baryt enthalten, so erklärt sich daraus der nothwendige Mindergehalt an Baryt. Wesentlich ist es, dass dieser nicht mehr als 45.13 pCt. ausmacht, denn alsdann wäre essigsaures Baryum zugegen, welches 60.00 pCt. Baryt verlangt. Dieser Fall tritt jedoch nach dieser Methode nie ein. Der Mindergehalt an Baryt ist im vorliegenden Falle gerade erwünscht, denn er beweist, dass alle Bestandtheile des Fuselöls an dem Trockenrückstande betheiligt sind.

Auch der gewissermaassen gebundene, in Gestalt von Amyläther vorhandene Amylalkohol ist in Valeriansäure umgewandelt worden, welche nebst ursprünglich im Fuselöl anwesender Valeriansäure im Trockenrückstande zugegen ist.

Aus dem Barytgehalt des Trockenrückstandes resultirt stets hinlänglich genau der Gehalt des Branntweins an Fuselöl, wenn man für 1 Aequivalent Baryt 2 Moleküle Amylalkohol rechnet. Diese gefundene Menge schliesst also sowohl diejenige des reinen Amylalkohols als auch die der übrigen in geringerer Quantität vorhandenen Bestandtheile des Fuselöls, auf Amylalkohol bezogen, ein und weicht daher nicht zu weit von der Wahrheit ab, wie meine Versuche bestätigt haben. In der That berechnet sich auch im vorliegenden Falle aus

0.13314 g Baryt, 0.15315 g Amylalkohol resp. Fuselöl in 150 g, oder 1.02 g in 1000 g Branntwein.

Die qualitative Ermittelung des Fuselöls schliesst sich genau demselben Verfahren an und wird nie Veranlassung zu Irrthümern geben.

Hamburg, Laboratorium des Verfassers, Mai 1882.

271. C. Councler und J. Schröder: Das Neubauer'sche Verhältniss der reducirenden Wirkung von Oxalsäure und Tannin.

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

Es wird häufig von praktischen Gerbern darüber geklagt, dass die Gerbstoffbestimmungen verschiedener Chemiker nicht mit einander übereinstimmen. Im Princip dürfte wohl allgemein die Löwenthal'sche Methode als die beste anerkannt sein, der zufolge gerbstoffhaltige Flüssigkeiten nach Zusatz von Indigcarminlösung mittelst Chamäleonflüssigkeit von bekanntem Wirkungswerthe titrirt werden. Speciell für die Untersuchung von Eichenrinden sind die Einzelheiten dieser Methoden von C. Neubauer in dem Werke: »Die Schälung von Eichenrinden zu jeder Jahreszeit vermittelst Dampf u. s. w. von W. Wohmann, C. Neubauer und C. A. Lotichius« dargestellt. In dieser übrigens vortrefflichen Abhandlung wird S. 36 angegeben, dass 63 Theile reiner, krystallisirter Oxalsäure so viel Chamäleonlösung reduciren, wie 41.2, resp. 41.57 Theile Tannin. — Bei Ausführung einer grossen Anzahl von Gerbstoffbestimmungen nahmen wir Gelegenheit, die Zahlenverhältnisse auf seine Richtigkeit zu prüfen.

Wir wandten Flüssigkeiten an, welche die von Neubauer angegebenen Concentrationen besassen. Etwa 2 g sehr reines, wasserfreies Tannin wurden in reinem Wasser gelöst, auf 1 L verdünnt und der Gerbstoffgehalt der erhaltenen Lösung durch genaue pyknometrische Bestimmung des specifischen Gewichts derselben vor und nach dem Ausfällen mit Hautpulver (also nach Hammer) gefunden.

Andererseits wurden 10 g reines, übermangansaures Kali in 6 L Wasser gelöst; mit der erhaltenen Flüssigkeit wurden nun die Titrirversuche ausgeführt. In Betreff der dem Tannin vor dem Titriren zugesetzten Indigcarminlösung, der Verdünnung der Flüssigkeit u. s. w., wurden genau die Vorschriften Neubauer's befolgt; für das Reduktionsverhältniss von Oxalsäure zu Tannin ergab sich jedoch eine andere Zahl, als die von diesem angegebene.

Der Eine von uns (Councler) erhielt u. A. folgende Resultate: *1* ccm der angewendeten Chamäleonlösung entsprach 0.00177 g Tannin.

I. 6.3 g reiner, krystallisirter Oxalsäure wurden in Wasser gelöst und auf 1 L verdünnt. 50 ccm der so erhaltenen Zehntel-Oxalsäurelösung reducirten 96.6 ccm Chamäleonlösung; 1 ccm Chamäleon oxydirt also $\frac{0.315}{96.6}$ = 0.00326 g Oxalsäure, die also 0.00177 g Tannin entsprechen. Dadurch ergiebt sich das Verhältniss der reducirenden Wirkung; 63 Theile Oxalsäure reduciren so viel Chamäleon, wie 34.21 Tannin. Dieser Versuch wurde mehrfach mit absolut gleichem Erfolge wiederholt.

II. 1.4897 g reines Mohr'sches Salz ($FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$) = 0.2128 Eisen brauchten 73.4 ccm Chamäleonlösung, 0.002899 g Eisen also 1 ccm. Es verhält sich also die reducirende Wirkung von Eisen zu der von Tannin wie 0,00177 : 0.002899 = 34.19 : 56. Da nun 56 g Eisen so viel Chamäleon reduciren wie 63 g Oxalsäure, ist wiederum das Verhältniss des Reduktionswerthes:

63 : 34.19.

III. 0.2278 g Eisendraht (feinster Blumendraht No. 8 von F. Kühtz in Eberswalde) mit nur 0.3 pCt. Kohlenstoff, sonst rein, = 0.2271166 reines Eisen, unter Einhaltung der bekannten Cautelen in verdünnter Schwefelsäure gelöst, reducirten 78.5 ccm Chamäleonlösung; danach entspricht 1 ccm des letzteren 0,002893 g Eisen. Danach ist das Reduktionsverhältniss folgendes:

56 Theile Eisen reduciren so viel Chamäleon wie 63 Theile Oxalsäure oder 34.25 Tannin.

Wenn man gegen eine Angabe eines so vorzüglichen Analytikers wie Neubauer Bedenken erhebt, ist man zu äusserster Vorsicht genöthigt, zumal da das Neubauer'sche Oxalsäure-Tanninverhältniss 63 : 41.57 von Ulbricht[1]) inzwischen bestätigt worden ist.

Der Andere von uns (Schröder) fand jedoch bereits früher durch umfassende Versuchsreihen, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet werden wird, dass im Mittel **34.30** Theile Tannin unter den angegebenen Verhältnissen so viel Chamäleon reduciren, wie 63 Theile reiner, krystallisirter Oxalsäure. Diese Zahl stimmt mit den oben angegebenen (34.19; 34.21; 34.25) nahezu überein. Es soll nun keineswegs behauptet werden, dass eine dieser Zahlen absolut genau und feststehend sei; immerhin dürften dieselben dem wahren Reduktionswerthe des Tannins sehr nahe kommen, und jedenfalls ist so viel gewiss, dass das von Neubauer angegebene »Oxalsäureverhältniss« nicht richtig ist.

---

[1]) Annalen der Oenologie, Bd. 3, S. 63.

Da nun reine Oxalsäure leichter zu beschaffen ist als reines Tannin, so dürfte es mehrfach vorgekommen sein, dass Chemiker den Titre ihrer Chamäleonlösung nach Oxalsäure gestellt, nach dem von Neubauer angegebenen Verhältnisse auf Tannin umgerechnet und dadurch abweichende und unrichtige Resultate erhalten haben.

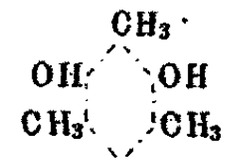
Eberswalde und Tharand, 6. Juni 1882.

---

272. Edmund Knecht: Ueber Mesorcin.

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

Gestützt auf die Beobachtungen über das Verhalten der verschiedenen substituirten Resorcine gegen Phtalsäure, sprach ich vor Kurzem[1]) die Ansicht aus, dass die »Fluoresceïne« den Phtalsäurerest in der Metastellung zu den beiden Resorcinsauerstoffatomen enthalten möchten, und dass nur diejenigen substituirten Resorcine, in welchen der Metaplatz unbesetzt ist, Fluoresceïne zu geben im Stande seien. Wenn diese Ansicht richtig ist, so könnte das vom Mesitylen derivirende (noch unbekannte) zweiatomige Phenol,



sich mit Phtalsäure, gerade wie Resorcin und Cresorcin, aber abweichend vom Orcin, zu einem eigentlichen Fluoresceïn verbinden.

Da es sich in diesem Falle um ein Phenol von unzweifelhafter Constitution handelte, in welchem der einzige, überhaupt noch disponible Platz gerade ein solcher, zu den beiden Hydroxylgruppen in Metastellung befindlicher ist, so schien eine Untersuchung in dieser Richtung ein besonderes Interesse zu verdienen, und ich habe daher das Resorcin des Mesitylens dargestellt und untersucht. Die Gewinnungsmethode war ganz analog der bei der Bereitung des Cresorcins von mir befolgten, nämlich successive Umwandlung von Dinitromesitylen in Nitromesidin, Nitromesitol, Amidomesitol, Oxymesitol (Dioxymesitylen). Im Folgenden sind meine Beobachtungen kurz zusammengestellt.

Als Ausgangsmaterial diente mir Mesitylen, das ich nach der Vorschrift von Fittig in die Dinitroverbindung überführte. Um daraus

[1]) Diese Berichte XV, 1070.

das von Maule entdeckte Nitromesidin zu erhalten, ist eine anhaltende Behandlung mit Schwefelwasserstoff nöthig, da Dinitromesitylen, abweichend vom Verhalten des Dinitrobenzols und Dinitrotoluols, nur schwierig angegriffen wird. Ich operirte folgendermaassen: In einem Kolben wurden 25 g Dinitromesitylen mit 150 g absolutem Alkohol und 25 g concentrirtem wässrigem Ammoniak übergossen, das Ganze mit aufsteigendem Kühler auf dem Wasserbade erwärmt und zwei Tage lang ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, während das entweichende Ammoniak von Zeit zu Zeit durch frisches ersetzt wurde. Die dunkel gewordene Flüssigkeit ward nun vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, zur Trockene verdampft, und mit viel mässig verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die salzsaure Lösung wurde mit Ammoniak versetzt, und der entstandene gelbe Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Aus 25 g Dinitromesitylen erhielt ich auf diese Weise 18 g reines Nitromesidin. Diese Base lässt sich, wie ich fand mit Leichtigkeit in ein Phenol überführen, welches sich durch Eigenschaften und Zusammensetzung als ein Nitrooxymesitylen erwies. Ich will dasselbe als

Nitromesitol

bezeichnen. Zur Darstellung wurde Nitromesidin in verdünnter Schwefelsäure gelöst, unter Abkühlung mit der theoretischen Menge Natriumnitrit versetzt, und darauf mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es schied sich dabei unter reichlicher Stickstoffentwickelung ein gelbes Oel aus, das beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Eine Elementaranalyse der aus heissem Wasser umkrystallisirten Substanz ergab:

	Ber. für $C_9H_{11}NO_3$	Gefunden
C	59.66	59.21 pCt.
H	6.07	6.12 »
N	7.73	7.67 »

Das Nitromesitol scheidet sich aus der warmen, wässrigen Lösung in gelben Blättchen aus, die bei 64° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

Amidomesitol.

Nitromesitol wurde mit Zinn und Salzsäure behandelt, wobei eine stürmische Reaktion eintrat. Die Reduktionsmasse wurde, ohne vorheriges Filtriren, mit Wasser verdünnt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die vom Zinn befreite Lösung gab beim Eindampfen schöne, farblose Nadeln von salzsaurem Amidomesitol. Das Eindampfen darf man unbesorgt an freier Luft vornehmen.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Ber. für $C_9H_{14}NOCl$	Gefunden
Cl	18.93	19.23 pCt.

Das salzsaure Amidomesitol bildet farblose Nadeln, die sich an der Luft leicht bräunen. Die freie Base bildet farblose leicht verharzende Krystalle.

Mesorcin, $C_6H(OH)_2(CH_3)_3$.

Zur Darstellung wurde salzsaures Amidomesitol in Wasser gelöst und unter Abkühlung mit der theoretischen Menge Natriumnitrit versetzt. Zusatz von Schwefelsäure ist in diesem Falle nicht nothwendig. Es fing schon in der Kälte eine reichliche Stickstoffentwickelung statt, die später durch Kochen vervollständigt wurde. Nach dem Abkühlen wurde von wenig röthlichem Harze filtrirt und die Flüssigkeit zweimal mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirt das Reaktionsprodukt sofort. Dasselbe wurde durch Sublimiren gereinigt. Eine Elementaranalyse ergab:

	Berechnet f. $C_9H_{12}O_2$	Gefunden
C	71.04	70.80 pCt.
H	7.89	7.86 »

Der Körper ist also ein Dioxymesitylen und ich möchte für denselben den Namen Mesorcin vorschlagen. Dasselbe sublimirt in sehr dünnen, blendend weissen, glänzenden Blättchen, die bei 149° bis 150° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether, in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter beim Kochen, und destillirt unzersetzt bei 274—275° (corr.). Es färbt sich nicht mit Ammoniak an der Luft, reducirt ammoniakalische Silberlösung sofort in der Kälte und wird durch Bleizucker nicht gefällt. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen Eisenchlorid. Versetzt man die wässerige Lösung mit Eisenchlorid, so entsteht unter vorübergehender Grünfärbung ein graugelber Niederschlag. Destillirt man die mit Eisenchlorid versetzte Lösung mit Wasserdämpfen, so erhält man ein gelb gefärbtes Destillat, das an Aether goldgelbe, chinonartig riechende Krystalle abgiebt. Die wässerige Lösung derselben giebt mit der geringsten Spur Alkali, ja sogar mit Brunnenwasser die schöne und charakteristische Reaktion des Oxyisoxylochinons, welche Fittig[1]) beschrieben hat. Bekanntlich erhielt Fittig diesen, von ihm entdeckten Körper in ganz analoger Weise durch Oxydation des Diamidomesitylens.

Das Mesorcin habe ich nun vor Allem auf sein Verhalten gegen Phtalsäure geprüft, und ich fand in der That, dass dasselbe beim

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180, 23.

Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure einen, dem Fluorescein ähnlichen Körper liefert. Derselbe ist schwefelfrei und bildet, aus seiner alkalischen Lösung durch Säuren gefällt, ein rothbraunes Pulver, dessen Alkalilösung tief roth ist und im verdünnten Zustande eine schöne Rosafarbe mit intensiv grüner Fluoreseenz besitzt. Ich glaubte daher anfangs, in diesem Körper das Phtalein des Mesorcins in Händen zu haben. Dies war indessen nicht der Fall, denn bald fand ich, dass derselbe Körper erhalten wird, wenn man Mesorcin allein, ohne Zusatz von Phtalsäure, mit Schwefelsäure erwärmt. In Folge dieser grossen Neigung der Mesorcinmoleküle, sich mit einander zu Condensationsprodukten zu vereinigen, ist es mir bisher überhaupt nicht gelungen, das Mesorcin in ein Phtalein überzuführen, und ich muss daher die Frage, ob das Mesorcin, gemäss meiner Annahme, zu den Fluorescein-bildenden Phenolen gehöre, vorläufig unentschieden lassen. Immerhin kann ich, nach dem eben Gesagten, wenigstens seine Tendenz zur Bildung stark fluorescirender Condensationsprodukte constatiren.

Ueber das weitere Verhalten des Mesorcins, sowie über einige Derivate desselben, hoffe ich in Kurzem zu berichten.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

273. C. Duisberg: Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium von Jena.]

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

Als E. Lippmann [1]) im Jahre 1868 auf Acetessigester Brom einwirken liess, erhielt er eine Verbindung $C_6H_{10}Br_2O_3$ »Dibromacetonkohlensaures Aethyl«, in welcher sich 2 Atome Brom einfach an 1 Molekül Acetessigester angelagert haben. Bei dem Zusammenbringen von überschüssigem Brom mit derselben Substanz fand dann C. Conrad [2]) im Jahre 1877 einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_8Br_4O_3$, der sich von dem Lippmann'schen Dibromacetonkohlensauren Aethyl nur dadurch unterscheidet, dass in demselben noch 2 Wasserstoffatome durch Brom substituirt sind.

Da nun sowohl die Lippmann'sche als auch die Conrad'sche Verbindung nach der fast allgemein als richtig anerkannten Frankland-Duppa'schen [3]) Constitutionsformel

$$CH_3\,CO\,CH_2\,COO\,C_2H_5$$

[1]) Wiener Acad. Ber. f. Naturw. 1868, Bd. LVIII, II, p. 310.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 186, 232.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 138, 211 und 343.

keine genügende Erklärung finden, so setzte ich Zweifel in die Richtigkeit dieser Formel. Ich führte eine Reihe von Versuchen aus, die ich in Folgendem kurz mittheile; eine ausführlichere Behandlung werden dieselben demnächst in den »J. Liebig'schen Annalen der Chemie« finden. Zuerst versuchte ich die Darstellung der obigen Verbindungen genau nach Angabe zu wiederholen.

I. Einwirkung von Brom auf Acetessigester.

1. Monoacetessigester.

Zu 1 Mgt. (20 g) bei 177—180° C. siedenden Acetessigester, der mit der 2fachen Menge absoluten Aethers verdünnt war, liess ich unter fortwährender Kühlung mit Eiswasser 2 Mgte. (25 g) wasserfreies Brom zutropfen. Unter schwacher Gelbfärbung löste sich alles Brom in der Flüssigkeit auf und nur geringe Bromwasserstoffentwickelung war bemerkbar. Als jedoch das Einwirkungsprodukt, behufs Entfernung des Aethers bei Vermeidung jeglicher Erwärmung 14 Tage lang über gebranntem Kalk stehen gelassen wurde, entwich eine grosse Menge von Bromwasserstoff und es blieb eine ölige Flüssigkeit zurück. Eine Analyse derselben ergab folgende Resultate.

1) 0.271 g Substanz lieferten 0.1035 g H_2O und 0.344 g CO_2.
2) 0.329 g Substanz ergaben 0.318 g AgBr.

Ber. für $C_6H_{10}Br_2O_3$		Gefunden	Ber. für $C_6H_9BrO_3$	
C	24.8	33.8	34.4	pCt.
H	3.4	4.2	4.3	»
Br	55.2	41.2	38.3	»

Demnach ist nicht »Acetessigesterdibromid« $C_6H_{10}Br_2O_3$ sondern Monobromacetessigester $C_6H_9BrO_3$ gebildet worden.

Der Versuch wurde mehrere Male mit geringen Abänderungen wiederholt, aber stets dasselbe Resultat erhalten.

Der Monobromacetessigester stellt eine dunkelbraungefärbte Flüssigkeit von stark die Augen angreifendem Geruch dar, deren speifisches Gewicht bei 22° C. 1.511 beträgt. Sowohl beim schwachen Erwärmen als auch bei längerem Stehen zersetzt er sich unter Bromwasserstoffentwicklung. In Wasser ist er nur wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Mit verdünntem Eisenchlorid färbt sich die wässrige sowohl wie vor allem die alkoholische Lösung intensiv kirschroth, mit neutralem Kupferacetat entsteht ein saftgrüner, krystallinischer Niederschlag von Kupfermonobromacetessigester

$$Cu(C_6H_8BrO_3)_2,$$

der in Wasser nur schwer, in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether dagegen äusserst leicht löslich ist, und aus deren concentrirten Lösungen kleine, hellgrüne Nadeln auskrystallisiren. Beim Erhitzen des

trockenen Kupfermonobromacetessigesters, oder auch beim Kochen desselben mit Wasser oder Alkohol, zerlegt sich derselbe in Cuprobromid, Alkohol und eine über 100° C. siedende Flüssigkeit, die wahrscheinlich Monobromaceton ist.

2. Dibromacetessigester.

Lässt man auf 1 Mgt. (10 g) mit absolutem Aether verdünnten Acetessigester 4 Mgte. (24.6 g) Brom einwirken, so bildet sich unter grosser Bromwasserstoffentwicklung eine ölige, bräunlichgelbgefärbte, in Wasser nur wenig lösliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.884 bei 25° C., die ihrer Analyse gemäss dibromsubstituirter Acetessigester ist. Wird die wässrige oder alkoholische Lösung dieser Verbindung mit Barytwasser versetzt, so bildet sich eine bordeauxweinrothe Färbung; in der ersteren Flüssigkeit auch noch ein erst nach einiger Zeit entstehender, weisser Niederschlag. Mit Kupferacetat entsteht ein saftgrüner, krystallinischer Niederschlag, der in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist, beim Kochen der alkoholischen Lösung aber unter Abscheidung von Cuprobromid zersetzt wird.

3. Tribromacetessigester.

Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf ein Gemisch von Acetessigester und Chloroform wollte M. Conrad eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_8Br_4O_3$ erhalten haben, in welcher 2 Atome Wasserstoff durch Brom substituirt, und an welche 2 Atome Brom angelagert sind. Da es mir nun nicht möglich war die Resultate der Lippmann'schen Untersuchung zu bestätigen, so setzte ich auch grosse Zweifel in die Richtigkeit der Conrad'schen Arbeit. Ich wiederholte daher den Versuch und liess zu 1 Mgt. mit der doppelten Menge Chloroform verdünntem Acetessigester 6 Mgte. Brom zutropfen. Dabei erhielt ich nach dem Abdestilliren des Chloroforms eine hellgelbgefärbte, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit, die der Analyse unterworfen, folgende Zahlen ergab:

1) 0.550 g lieferten 0.098 g H_2O und 0.389 g CO_2.
2) 0.6614 g gaben 1.002 g AgBr.

	Ber. für $C_6H_8Br_4O_3$	Gefunden	Ber. für $C_6H_7Br_3O_3$
C	16.1	19.4	19.6 pCt.
H	1.8	2.0	1.9 »
Br	71.4	64.6	65.4 »

Hiernach bildet sich nicht, wie Conrad behauptet, »Dibromacetessigesterdibromid«, sondern

Tribromacetessigester, $C_6H_7Br_3O_3$. Derselbe besitzt bei 22° C. ein specifisches Gewicht von 2.144, zersetzt sich beim Erhitzen

unter Bromwasserstoffentwicklung und liefert in alkoholischer Lösung eine bordeauxrothe Färbung, in wässriger Lösung einen hellrothen Niederschlag. Auch hier bildet sich beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Kupferacetat eine blassgrüne Kupferverbindung, die jedoch sehr leicht zersetzlich ist.

4. Tetrabromacetessigester.

Behufs Darstellung eines Tetrabromacetessigesters liess ich 1 Mgt. (10 g) unverdünnten Tribromacetessigester mit 2 Mgten. (3.4 g) Brom bei gewöhnlicher Temperatur so lange zusammenstehen, bis alles Brom verschwunden war. Ich erhielt eine röthlichgelbgefärbte, in Wasser ganz unlösliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 2.401 bei 17° C., deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, mit Kupferacetat eine hellgrüne in Aether lösliche Kupferverbindung hervorruft.

5. Pentabromacetessigester.

Wird Tribromacetessigester mit überschüssigem Brom im direkten Sonnenlicht auf 60° C. erhitzt, so bildet sich eine bräunlichgelbgefärbte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

1) 0.7465 g lieferten 0.070 g H_2O und 0.374 g CO_2.
2) 0.682 g gaben 1.224 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_5Br_5O_3$		Gefunden
C	13.7	13.7 pCt.
H	0.9	1.1 »
Br	76.2	76.3 »

Es sind somit in dem Tribromacetessigester noch weitere 2 Wasserstoffatome durch Brom substituirt worden, und es hat sich Pentabromacetessigester gebildet.

Lässt man auf den Pentabromacetessigester Brom in einem zugeschmolzenen Rohre bei 140° C. einwirken, so tritt wahrscheinlich weitere Substitution ein und es bilden sich kleine, weisse Krystallnadeln, die jedoch ihrer geringen Menge wegen keine Analyse gestatteten. Die Mutterlauge erwies sich als unveränderte Substanz.

Bei der Einwirkung von Brom auf Acetessigester habe ich also gefunden:

1) dass weder das von Lippmann behauptete »Dibromacetonkohlensaure Aethyl«, noch das von Conrad dargestellte »Dibromacetessigesterdibromid« existirt;

2) dass der Acetessigester im Stande ist mit Leichtigkeit 5 Atome Wasserstoff der Reihe nach unter Bildung von 5 verschiedenen Substitutionsprodukten durch Brom zu ersetzen;

3) dass aber die Substitution der übrigen Wasserstoffatome schwierig und wahrscheinlich nur bei höherer Temperatur möglich ist.

II. Oxytetrolsäureäthyläther.

1. Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monobromacetessigester.

5 g (1 Mgt.) Monobromacetessigester wurden mit (2 Mgt.) circa 15 ccm alkoholischem Ammoniak von 58.36 pCt. Ammoniakgehalt zusammengebracht. Die Flüssigkeit färbte sich unter lebhafter Erwärmung braun und es schieden sich kleine, filzige Krystalle ab, die nach mehrmaliger Krystallisation aus heissem Alkohol rein erhalten wurden. Als sich dieselben bei der Analyse als Stickstoff und bromfrei erwiesen, führte ich eine Verbrennung mit Kupferoxyd aus.

0.1764 g Substanz lieferten 0.1008 g H_2O und 0.3632 g CO_2.

	Ber. für $C_6H_8O_3$	Gefunden
C	56.25	56.14 pCt.
H	6.25	6.35 »

Demnach ist bei dieser Reaktion eine Verbindung entstanden von der Zusammensetzung $C_6H_8O_3$, deren Bildung in der Weise verlaufen sein kann, dass auf 1 Mgt. Monobromacetessigester 1 Mgt. Ammoniak nach folgender Gleichung eingewirkt hat:

I. $C_6H_9BrO_3 + NH_3 = C_6H_8O_3 + NH_4Br$.

Da nun die so entstandene Verbindung, wie ich später zeigen werde, der Aethyläther einer Säure ist von derselben Zusammensetzung, $C_4H_4O_3$, wie die noch nicht bekannte Oxytetrolsäure, so belege ich dieselbe vorläufig mit dem Namen Oxytetrolsäureäthyläther.

Behufs Untersuchung des Filtrats der Oxytetrolsäureätherkrystalle wurde der Alkohol von demselben abdestillirt, der Rückstand mit Aether versetzt und ein weisser, aus Bromammonium bestehender Niederschlag erhalten. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung blieb eine grosse Menge eines braunen, schmierigen Produktes, aus dem weder eine krystallinische, noch eine amorphe einheitliche Substanz erhalten werden konnte.

Die obige Reaktion war also nicht ohne grosse Zersetzung verlaufen. Aus 10 g Monobromacetessigester wurden nicht, wie es die Gleichung verlangt, 6 g der neuen Verbindung erhalten, sondern nur der zehnte Theil 0.65 g. Trotz zahlreicher Versuche war es mir nicht möglich, die Ausbeute wesentlich zu erhöhen. Als das beste

Resultat erhielt ich auf diese Weise aus 100 g der Bromverbindung in Portionen à 5 g verarbeitet, 6.6 g reinen Oxytetrolsäureäther, also 11 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Was die Eigenschaften des Oxytetrolsäureäthyläthers betrifft, so bildet derselbe kleine, schief prismatische, schwefelgelbe, glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 127—127.5 liegt. Er ist in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, schwer löslich dagegen in heissem und fast unlöslich in kaltem Wasser. Sowohl die alkoholische, als auch die ätherische Lösung vor allem zeigen starke Fluorescenz, indem sie bei durchgehendem Licht gelblich bis farblos, bei auffallendem schön blau erscheinen. Auch die Krystalle zeigen bläulichgrüne Fluorescenz. Werden dieselben mit verdünnter Natronlauge übergossen, so färben sie sich orangeroth. Mit verdünntem Eisenchlorid giebt ihre alkoholische Lösung eine himbeerrothe Färbung.

2. Einwirkung von Natrium auf Monobromacetessigester.

Lässt man auf Monobromacetessigester in wasserfreier ätherischer Lösung Natriumschnitzel einwirken, so löst sich das Natrium unter lebhafter Wasserstoffentwickelung und Abscheidung eines braunen Niederschlages auf. Nachdem man so lange Natrium eingetragen hat, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, wird die ätherische Lösung vom Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat durch Destillation vom Aether befreit. Es bleibt ein gelber, krystallinischer Rückstand, der in heissem Alkohol leicht, in Wasser dagegen unlöslich ist und aus dessen heisser, alkoholischer Lösung beim Erkalten lange, citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 127—128° C. auskrystallisiren.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung von 0.196 g der mehrfach umkrystallisirten Substanz ergab 0.111 g Wasser und 0.405 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_6H_8O_3$	Gefunden
C	56.25	56.3 pCt.
H	6.25	6.3 »

Somit hat die auf diese Weise erhaltene Verbindung dieselbe Zusammensetzung wie der Oxytetrolsäureäther ($C_6H_8O_3$). Sie ist daher, da auch die physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Farbe, Löslichkeit u. s. w. vollkommen übereinstimmen, mit ihm identisch.

Die Reaktion kann nach folgender Gleichung verlaufen sein:

II. $C_6H_9BrO_3 + Na = C_6H_8O_3 + NaBr + H.$

Da nun hierbei eine doppelt so grosse Menge, 20 pCt., Oxytetrolsäureäther entsteht, als bei der Anwendung von alkoholischem Ammoniak (11 pCt.), so ist natürlich dieser Weg zur Darstellung mehr geeignet als der früher erwähnte.

3. Einwirkung von Natronlauge auf Oxytetrolsäure-äthyläther.

Bringt man eine geringe Menge (0.5 g) oxytetrolsaures Aethyl in einem Cylinder mit eingeschliffenem Glasstöpsel mit verdünnter Natronlauge zusammen (1 NaOH auf 15 . H_2O), so lösen sich alle Krystalle zu einer orangerothgefärbten Flüssigkeit auf; dieselbe nimmt nach einiger Zeit eine hellere Farbe an und erscheint dann schwach gelblich oder farblos. Nachdem dieser Punkt erreicht ist, (etwa nach 3 bis 4stündigem ruhigem Stehen) wird die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure neutralisirt. Es scheidet sich ein weisser, klein nadelförmiger Körper ab, der auf einem Filter gesammelt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen wurde, bis das Waschwasser anfing sich zu trüben. Diese weisse Substanz wurde sowohl beim Liegen über Schwefelsäure als auch beim Erwärmen auf 100° C. unter Wasserverlust intensiv gelb und sublimirte oberhalb 300° C. ohne Schmelzung.

Es wurde eine Wasserbestimmung und eine Elementaranalyse ausgeführt:

1) 0.412 g lufttrockne Substanz verloren beim Liegen über Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 120° C. 0.0625 g H_2O.

2) 0.1444 g wasserfreie Substanz lieferten 0.0485 g H_2O und 0.255 g CO_2.

	Ber. für $C_4H_4O_3$	Gefunden
C	48.0	48.3 pCt.
H	4.0	3.8 »

Die Verbindung $C_4H_4O_3 + H_2O$ verlangt an Krystallwasser:

Berechnet	Gefunden
15.2	15.2 pCt.

Durch die Einwirkung der Natronlauge ist die »Oxytetrolsäureäthyläther« genannte Verbindung also wirklich in eine Säure von der Zusammensetzung $C_4H_4O_3$ und Aethylalkohol zerlegt worden nach der Gleichung:

$$C_6H_8O_3 + NaOH = C_4H_4O_3 + C_2H_5ONa.$$

Da nun die erhaltene Säure ihrer Zusammensetzung nach als eine Oxysäure anzusehen ist und zwar als diejenige der von Geuther zuerst dargestellten Tetrolsäure $C_4H_4O_2$, so gebe ich derselben vorläufig den Namen Oxytetrolsäure, ohne Rücksicht darauf, ob sie wirklich eine Hydroxyltetrolsäure ist. Die Feststellung ihrer Constitution muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Die Oxytetrolsäure ist sowohl in Alkohol als auch in Aether äusserst leicht löslich; in heissem Wasser dagegen löst sie sich nur sehr schwer mit gelbgrüner Farbe und schwach saurer Reaktion auf. Wird ihre wässrige Lösung mit verdünntem Eisenchlorid versetzt, so färbt sie sich charakteristisch tief kupferammoniakblau.

Da mir nur eine sehr geringe Menge dieser Säure zur Verfügung stand, so musste ich auf die Darstellung einer grossen Zahl von Salzen verzichten. Ich stellte das mit 5 Mol. Krystallwasser krystallisirende Baryumsalz, das wasserfreie Bleisalz und das Ammoniumsalz her, konnte jedoch ein Kupfer- und ein Silbersalz nicht erhalten, da Reduktion eintrat.

Nach Fertigstellung dieser Arbeit Ende des vorigen Jahres erschien Ende März dieses Jahres in dem 3. Hefte des 211. Bandes der »J. Liebig'schen Annalen der Chemie« eine Abhandlung von Dr. F. Herrmann »über das Produkt der Einwirkung von Alkalimetallen auf den Bernsteinsäureäthylester, den Succinylobernsteinsäureester«, in welcher unter dem Namen »Succinylobernsteinsäureester« und »Chinhydrondicarbonsäure« zwei Substanzen beschrieben sind, die dieselbe Zusammensetzung und eine grosse Aehnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften mit den von mir »Oxytetrolsäureäthylester« und »Oxytetrolsäure« benannten Verbindungen zeigen. Wären dieselben identisch, so müsste der Oxytetrolsäure, mithin auch dem Oxytetrolsäureäther die doppelte Formel zugeschrieben werden, da die Succinylobernsteinsäure und Chinhydrondicarbonsäure zweibasische Säuren nach Herrmann sind. Es verliefe demnach die von mir erwähnte Reaktion in der Weise, dass auf 2 Mgte. Monobromacetessigester 2 Mgte. Ammoniak oder Natrium einwirken:

I. $2(C_6H_9BrO_3) + 2NH_3 = C_{12}H_{16}O_6 + 2NH_4Br.$

II. $2(C_6H_9BrO_3) + 2Na = C_{12}H_{16}O_6 + 2NaBr + 2H.$

Ich bin augenblicklich mit der Vergleichung der erwähnten Verbindungen beschäftigt und hoffe demnächst Mittheilung darüber machen zu können.

III. Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester.

Da es Precht[1]) nicht möglich war, durch die Einwirkung von concentrirtem wässrigem Ammoniak auf Acetessigester eine reine Verbindung zu isoliren, so wiederholte ich den Versuch.

In einem Cylinder mit eingeschliffenem Stöpsel liess ich Acetessigester mit der doppelten Menge concentrirten wässrigen Ammoniaks unter häufigem Durchschütteln stehen. Es schied sich eine stark lichtbrechende Flüssigkeit ab, die nach der Entfernung des überschüssigen Ammoniaks und nach dem Waschen mit Wasser, über Schwefelsäure getrocknet, bei 0° C. vollkommen zu einer schwach gelb gefärbten, krystallinischen Masse erstarrte. Durch häufiges Umkrystallisiren wurden

---

[1]) Diese Berichte XI, 1193.

schliesslich ganz reine, farblose, bei 20—21° C. schmelzende Krystalle erhalten, die der Analyse unterworfen folgende Zahlen ergaben:

1) 0.149 g Subtanz lieferten 0.116 g Wasser und 0.3047 g Kohlensäure.

2) 0.250 g Substanz gaben nach dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohre auf 100—120° C. 0.0277 g Stickstoff.

	Ber. für $C_6H_{11}NO_2$	Gefunden
C	55.8	55.8 pCt.
H	8.5	8.6 »
N	10.9	11.1 »

Unter Wasseraustritt hat sich also aus dem Acetessigester nach folgender Gleichung:

$$C_6H_{10}O_3 + NH_3 = C_6H_{11}NO_2 + H_2O$$

eine Verbindung gebildet, welche isomer ist mit dem von Geuther[1]) aus dem »Aethyldiacetsäureäthyläther« (Aethylacetessigester) durch Zutritt von Ammoniak und Austritt von Aethylalkohol dargestellten Amidoacetessigester $C_6H_{11}NO_2$. Ich bezeichne dieselbe mit dem Namen

Paramidoacetessigester.

Er stellt bei niederer Temperatur (unter 15° C.) kleine farblose, stark lichtbrechende, monokline Krystalltafeln dar, welche bei 20 bis 21° C. zu einer in Alkohol und Aether leicht, in Wasser dagegen unlöslichen, öligen und bei 212—214° C. siedenden Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.014 (bei 30° C.) schmelzen. Mit überschüssiger Salzsäure und mit Natronlauge zerlegt sich der Paramidoacetessigester in Kohlensäure, Aceton, Alkohol und Ammoniak. Mit einer äquivalenten Menge Salzsäure dagegen wird Acetessigester zurückgebildet. In derselben Weise wie Natronlauge und überschüssige Salzsäure wirkt Wasser auf das Amid in einem zugeschmolzenen Rohre bei 150° C. ein.

Sowohl mit wasserentziehenden Mitteln wie Phosphorsäureanhydrid und Harnstoff als auch mit Stickstofftrioxyd konnten keine Abkömmlinge dieser Verbindung erhalten werden. Trocknes Salzsäuregas dagegen scheint unter Bildung eines Imides aus 2 Mgt. Paramidoacetessigester 1 Mgt. Ammoniak fortzunehmen. Wird das Amid mit überschüssigem concentrirtem wässrigem Ammoniak zusammengebracht, so löst es sich in 80 Gewichtstheilen unter Veränderung auf, und es bleibt nach dem Verdampfen des Wassers und überschüssigen Ammoniaks ein braungefärbtes, schmieriges Produkt, aus dem bisher keine einheitliche Substanz isolirt werden konnte.

---

[1]) Jenaische Zeitschrift II, 4, pag. 404 (1865).

Lässt man an Stelle des wässrigen Ammoniaks alkoholisches Ammoniak auf Acetessigester einwirken, so erhält man ebenfalls Paramidoacetessigester.

Eine Vergleichung dieses Amides mit dem von H. Precht[1]) aus trocknem Ammoniakgas und Acetessigester dargestellten ergiebt die vollkommene Identität beider Verbindungen.

IV. Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoffgas auf Acetessigester.

In mit einer Kältemischung gekühlten Acetessigester leitete ich trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein und liess das erhaltene Einwirkungsprodukt in einem, mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen Cylinder 4 Wochen lang bei constanter Temperatur (+ 8° C.) stehen. Es entwich eine grosse Menge Kohlensäure. Bei der Destillation erhielt ich 2 Produkte, von denen das eine unter 100° C. siedete und aus Essigäther, Aceton, Alkohol und Wasser bestand, während das andere zum grössten Theil bei 285—295° C. überging. Da bei dem hochsiedenden Produkt kein constanter Siedepunkt erhalten werden konnte, so wurde dasselbe in 2 Flüssigkeiten zerlegt, von denen die eine bei 285—290° C., die andere von 290—295° C. destillirte, und dann beide analysirt.

	Berechnet für $C_8H_{10}O_3$	Gefunden Sdp. 285—290°	Sdp. 290—295°
C	62.3	63.7	62.5 pCt.
H	6.6	7.0	6.5 »

Hiernach scheint das in der grössten Menge erhaltene, zwischen 290—295° C. siedende Produkt das relativ reinste zu sein.

Durch die Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoffgas auf Acetessigester scheint also eine Substanz von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_3$ entstanden zu sein, welche 2 Kohlenstoffatome mehr als der Acetessigester enthält und welche ich daher mit dem Namen Carbacetessigester belegen möchte. Die Entstehung dieser Verbindung erklärt sich in der Weise, dass aus 2 Mgt. Acetessigester nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_{10}O_3 - H_2O - C_4H_8O_2 = C_8H_{10}O_3$$

1 Mgt. Wasser und 1 Mgt. Essigsäureäthyläther ausgetreten sind.

Der Carbacetessigester bildet eine dickliche, bei 290—295° C. siedende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bei 27° C. 1.136 beträgt. Während der Acetessigester mit Eisenchloridlösung die bekannte,

[1]) Diese Berichte XI, 1193.

kirschrothe Färbung liefert, bleibt eine alkoholische Lösung des Carbacetessigesters mit derselben unverändert.

Vorliegende Untersuchung wurde im chemischen Universitätslaboratorium in Jena ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimen Hofrath Professor Dr. A. Geuther, den verbindlichsten Dank für die freundliche Unterstützung auszusprechen, die mir derselbe bei dieser Arbeit gewährt hat.

Jena, im Juni 1882.

274. Hugo Schulz: Zur Theorie der Arsenwirkungen.

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

Anschliessend an die bereits früher[1]) veröffentlichten Untersuchungen über das Verhalten der arsenigen Säure und der Arsensäure gegenüber organischem Gewebe habe ich eine Reihe von quantitativen Bestimmungen vorgenommen, um die verschiedene Energie festzustellen, mit welcher die beiden genannten Arsenverbindungen durch bestimmte Bestandtheile des Thierkörpers in einander übergeführt werden. Die zu diesen Versuchen benutzte Methode, welche besonders den Punkt im Auge hatte, gleichzeitig und unter möglichst gleichen äusseren Bedingungen von demselben Organ sowohl den Oxydations- wie auch den Reduktionsprocess ausführen zu lassen, findet sich ausführlich beschrieben in Bd. XV, S. 322—336 des Archivs für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Ich theile desshalb hier nur das erhaltene Gesammtresultat mit.

In der folgenden Tabelle sind die Zahlen angegeben, welche dem Verhältniss der Intensität in der Sauerstoffbewegung entsprechen, wie es jeder einzelne Versuch gezeigt hat. Sie wurden erhalten in der mit + O bezeichneten Colonne durch Division der bei den Reduktionsversuchen gewonnenen absoluten Werthe für As in die entsprechenden Werthe bei den Oxydationsversuchen, in der mit — O bezeichneten Colonne durch das umgekehrte Rechnungsverfahren. Um die Uebersicht zu erleichtern, sind dann noch aus jedem Doppelversuche die Mittelwerthe berechnet, die letzte Colonne giebt den Quotienten aus den mittleren Oxydationswerthen durch die entsprechenden Reduktionswerthe. Die einzelnen Versuchsobjekte entstammten Schweinen und Kälbern, sie wurden lebendwarm mit den Arsenoxyden in Berührung gebracht.

[1]) Diese Berichte XII, 2199; XIV, 2400; und Archiv f. exp. Pathologie und Pharmakologie XI, 200; XIII, 256; XIV, 345.

Organ	+ O		− O		+ O : − O
Blut	0.0859	Mittel 0.0839	11.6364	Mittel 11.9228	0.007 : 1
id.	0.0819		12.2083		
Magenschleimhaut (Schwein) . . .	0.1720	0.2076	5.8139	4.9615	0.04 : 1
id.	0.2433		4.1091		
Pankreas (Schwein) .	0.2437	0.2960	4.1020	3.4863	0.08 : 1
id.	0.3483		2.8706		
Gehirn (Kalb) . . .	0.2699	0.3188	3.7049	3.2116	0.09 : 1
id.	0.3678		2.7184		
Leber (Kalb) . . .	0.6893	0.6860	1.4508	1.4576	0.47 : 1
id.	0.6828		1.4644		

Es folgt aus der hier gegebenen Uebersicht, dass das Blut eine stark ausgeprägte reducirende Wirkung auf Arsensäure ausübt, wohingegen sein oxydirender Einfluss auf arsenige Säure nahezu gleich Null ist. Die Sauerstoffbewegung zwischen Blut und Arsen ist demgemäss als eine fast oder ganz einseitige zu bezeichnen.

Magenschleimhaut, Pankreas und Gehirn zeigen einen, der hier gewählten Reihenfolge entsprechend zunehmenden oxydirenden Einfluss gegenüber der arsenigen Säure. Die oxydirende Kraft gegenüber der Arsensäure nimmt in gleicher Richtung ab. Letztere Erscheinung erklärt sich aus der immer wieder von Neuem vor sich gehenden Oxydation der durch Reduktion der Arsensäure entstandenen arsenigen Säure. Die Sauerstoffbewegung zwischen dem Protoplasma der hier aufgeführten Organe und dem Arsen ist also als eine doppelseitige zu betrachten.

Dasselbe gilt für das Protoplasma der Leber, sie zeigt aber von allen daraufhin untersuchten Theilen des Thierkörpers die ausgeprägteste oxydirende Kraft.

Ferner habe ich die in Bd. XIII, S. 263 und 264 des obengenannten Archiv's veröffentlichten Versuche über die Differenz zwischen

dem Verhalten lebenden und todten Protoplasmas gegenüber der arsenigen Säure wiederholt und zwar nach verbesserter Methode. Die schon damals aufgestellte Ansicht, dass nur lebendes Protoplasma im Stande sei, die arsenige Säure zu oxydiren, hat sich wiederum bestätigt. Die jetzt auch mit untersuchte Arsensäure verhielt sich so, dass sie von todtem Gewebe kräftiger reducirt wurde, wie von lebendem, wohl desshalb, weil dem todtem Protoplasma die Fähigkeit abgeht, die aus der Arsensäure entstandene arsenige Säure von Neuem zu Arsensäure zu oxydiren.

Bonn. Pharmakologisches Institut.

275. L. Rügheimer: Künstliches Piperin.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut der Universität Kiel.]

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

Die interessante Arbeit von Ladenburg[1]) über künstliches Atropin ermuthigte zu Versuchen, andere Alkaloïde, welche wie das genannte sich in glatter Weise spalten lassen, gleichfalls künstlich aus den Spaltungsprodukten zu regeneriren. Hr. Prof. Ladenburg hat bereits seinerseits a. a. O. Versuche in der angedeuteten Richtung in Aussicht gestellt und sich speciell solche über die Rückbildung von Piperin aus Piperinsäure und Piperidin vorbehalten, mir jedoch vor einiger Zeit auf meinen Wunsch diesen Gegenstand zur Bearbeitung gütigst überlassen wollen.

Da das Piperin ohne Zweifel den von Cahours[2]) dargestellten Verbindungen Benzoylpiperidin und Cumylpiperidin analog constituirt, also ein amidartiger Abkömmling der Piperinsäure von der Formel $C_{12}H_9O_3.N(C_5H_{10})$ ist, so schien die Aufgabe, dasselbe aus Piperinsäure und Piperidin darzustellen, um so leichter zu lösen, als der einzuschlagende Weg von vorneherein angedeutet war. Cahours erhielt das Benzoylpiperidin und das Cumylpiperidin durch Einwirkung des entsprechenden Säurechlorids auf Piperidin, es war daher Aussicht vorhanden, Piperin aus Piperidin und Piperinsäure zu gewinnen, wenn es mir möglich war, das Chlorid der letzteren darzustellen. Nach mehrfachen vergeblichen Anläufen ist es mir gelungen, dieses Chlorid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Piperinsäure in verwendbarer Form zu erhalten. Ich habe dasselbe bis jetzt noch nicht frei von Piperinsäure in Händen gehabt.

[1]) Diese Berichte XII, 941.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 84, 342.

Ausführliches über die Darstellungsmethode werde ich später im Verein mit anderen Versuchen mittheilen, wenn mir die vollständige Reinigung gelungen sein wird.

Bringt man das Chlorid der Piperinsäure mit überschüssigem Piperidin, welche man beide in entwässertem Benzol gelöst hat, zusammen, so scheidet sich alsbald salzsaures Piperidin aus. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, filtrirt vom salzsauren Piperidin ab und schüttelt die Benzollösung zur Entfernung des überschüssigen Piperidins und eines färbenden basischen Körpers wiederholt mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser durch. Bleibt die Lösung jetzt einige Zeit stehen, so krystallisirt die Piperinsäure, welche das Chlorid noch verunreinigte, zum grössten Theile aus. Man trennt durch Filtration, destillirt den grössten Theil des Benzols ab, versetzt mit Ligroïn bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlags, nach dessen Entfernung durch Abfiltriren man freiwillig verdunsten lässt. Das Piperin hinterbleibt in gut ausgebildeten Krystallen, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Benzol und Ligroïn bei 125—127° schmolzen und bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{19}NO_3$
C	71.94	71.58 pCt.
H	6.73	6.67 »

Durch weiteres Umkrystallisiren erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 127—128°.

Merkwürdigerweise ist in die Lehrbücher eine von Pelletier[1]) herrührende, offenbar unrichtige Angabe über den Schmelzpunkt des Piperins, nach welcher er bei etwa 100° liegen soll, übergegangen. Wackenroder[1]) giebt 110° oder darüber an. Natürliches Piperin schmilzt nach meinen Beobachtungen bei 128—129.5°. Beide, das künstliche, wie das natürliche Piperin, erstarren nach dem Erkalten nicht wieder krystallinisch und sind in Benzol und in Alkohol leicht löslich. Ich halte sie daher für *identisch*.

Ich habe meine Versuche bis jetzt nur in sehr kleinem Maassstabe ausgeführt und behalte mir einen gründlicheren Vergleich von künstlichem mit natürlichem Piperin für später vor, wenn ich grössere Mengen des ersteren dargestellt haben werde. Andererseits gedenke ich Versuche zur Synthese der Piperinsäure in Angriff zu nehmen.

Kiel, Juni 1882.

---

[1]) Gmelin, Handb. VII, 492.

276. F. P. Treadwell: Zur Bestimmung des Chroms.

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

In diesen Berichten XII, 2223 theilt Hr. Th. Wilm die merkwürdige Beobachtung mit, dass die Bestimmungen des Chroms in Form von Chromoxyd stets viel zu hoch ausfallen, wenn die Fällung mit Ammoniak in Glasgefässen[1]) vorgenommen wird. Bei der Analyse des Kaliumbichromates fand er die Menge des Chroms bedeutend zu gross, ja der Fehler erhob sich bis zu 6 pCt., wie folgende von ihm publicirte Zusammenstellung zeigt.

Hr. Wilm fand im Kaliumbichromat:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet
Cr_2O_3	55.76	57.89	53.92	55.32	54.92	51.82

Da die Analyse des Kaliumbichromates im hiesigen Laboratorium regelmässig als Uebungsarbeit von den Praktikanten ausgeführt wird, so musste mich diese Angabe aufs lebhafteste interessiren. Ich habe nun, theils allein, theils in Gemeinschaft mit den zuverlässigsten Analytikern unter den Schülern des Laboratoriums, eine Anzahl von Analysen reinen Kaliumbichromats ausgeführt, allein ich konnte die Beobachtung des Hrn. Wilm nicht bestätigen. Ich fand vielmehr, dass bei sorgfältigem Arbeiten unter ausschliesslicher Verwendung von Glasgefässen (Bechergläsern) ganz genaue Resultate erhalten werden.

Die Analysen wurden folgendermaassen ausgeführt:

Eine abgewogene Menge (ca. 0.4 g) Kaliumbichromats wurde mit concentrirter Salzsäure in einem Glaskölbchen von ca. 200 ccm Inhalt bis auf ein sehr kleines Volumen eingedampft und mit Wasser in ein Becherglas gespült; die verdünnte Lösung wurde zum Kochen erhitzt und tropfenweise unter Vermeidung eines Ueberschusses mit verdünntem Ammoniak gefällt.

Dann wurde rasch abfiltrirt und solange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Fällung mehr erzeugte. Das Chromoxyd wurde vor dem Gebläse bis zum constanten Gewichte geglüht.

Belege:

Analyse der Kaliumbichromates:

	Gefunden							Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
Cr	35.48	35.49	35.46	35.46	35.47	35.47	35.56	35.54

Die Angabe des Hrn. Wilm, dass das zur Wägung gebrachte Chromoxyd an Wasser etwas chromsaures Salz abgebe, kann ich dagegen bestätigen; die gefundenen Zahlen beweisen aber, dass diese

[1]) Vgl. auch Souchay, Zeitschr. f. analyt. Chemie IV (1865), 66.

Mengen, die ich qualitativ sicher nachweisen konnte, nicht wägbar sind, resp. innerhalb der üblichen Fehlergrenzen sehr genauer Analysen liegen. Diese stets gefundenen Spuren von Chromat waren indessen bei meinen Versuchen nicht Calcium-, sondern Kaliumchromat, wie spectralanalytisch sicher nachgewiesen wurde. Sie stammen offenbar aus dem analysirten Kaliumbichromat selbst. Es ist ja eine oft beobachtete Thatsache, dass Niederschläge von der Beschaffenheit des Chromoxydhydrats Spuren von Alkalien hartnäckig zurückhalten.

Dass der Fehler der Analysen des Hrn. Wilm von aufgelöstem Glas herrührt, halte ich für unwahrscheinlich. Wenn man nämlich die Fällung mit Ammoniak nicht im Becherglas, sondern in einer Platinschale vornimmt, so findet man in dem geglühten und gewogenen Chromoxyd ebenfalls deutlich nachweisbare Spuren von Chromat, und zwar in nicht geringerer Menge wie beim Arbeiten in Glasgefässen. Um während des ganzen Versuchs jede Anwendung von Glas auszuschliessen, führte ich eine Operation von Anfang bis zu Ende im Platingefäss aus. Ich reducirte eine Portion Kaliumbichromat in einer Platinschale mit schwefliger Säure, welche durch ein Platinrohr eingeleitet wurde und fällte die zum Kochen erhitzte Chromoxydlösung in der Platinschale mit Ammoniak; letzteres war erhalten durch Einleiten von Ammoniakgas mittelst eines Platinrohrs in destillirtes Wasser, das sich in einem Platintiegel befand. Das auf diese Art erhaltene Chromoxyd zeigte nach dem Glühen eben so deutlich wie bei den anderen Versuchen die Anwesenheit von Chromatspuren.

In welcher Weise sich die Differenzen in den Resultaten von Hrn. Wilm und mir erklären, vermag ich nicht zu sagen; es wäre vielleicht möglich, dass Hr. Wilm bei seinen Versuchen eine leichter angreifbare Glassorte benutzt hat, wie ich. Ich will deshalb nicht unterlassen hinzuzufügen, dass die von mir gebrauchten Bechergläser aus der Hütte der Compagnie Siegwart in Hergyswyl am Vierwaldstädter See stammen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

277. Hugo Schiff: Ueber Acroleïnharnstoff.

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

Unter dieser Aufschrift beschreibt Hr. A. R. Leeds (diese Berichte XV, 1159) das Acrylureïd $CO(NH)_2C_3H_4$ und bespricht dabei eine meiner früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand (Ann. Chem. Pharm. 151, 203) in einer Weise, welche mich vermuthen lässt, dass ihm nicht das Original, sondern vielleicht nur ein unrichtiger Auszug vorgelegen habe; anderenfalls wäre er gewiss nicht in die

irrthümlichen Angaben verfallen, welche sich in seiner Mittheilung vorfinden.

Hr. Leeds bespricht zunächst das Produkt, welches ich direkt durch Einwirkung von Acroleïn auf Harnstoff erhalten hatte. Es war dies, wie ich a. a. O. angebe, ein Mischprodukt, von dessen Analyse auch Hr. Leeds sagt, »dass sie, wie nicht anders zu erwarten, keine genügenden Resultate gab«.

Dann fährt Hr. Leeds fort:

»Bei den Analysen von Produkten anderer Bereitung, welche theils bei gewöhnlicher, theils bei höherer Temperatur vorgenommen war, erhielt Hr. Schiff sehr verschiedene Resultate, bei welchen der Kohlenstoff zwischen 44 und 47 pCt., der Wasserstoff zwischen 6.9 und 7.1 schwankte. Nichtsdestoweniger schloss er, dass die Substanz Acryldiureïd sei, welches 38 pCt. Kohlenstoff und 6.3 pCt. Wasserstoff enthält.«

Diese Angabe ist nun vollends unrichtig. Diese »Produkte anderer Bereitung« sind eben dieselben, welche ich direkt mit Acroleïn und Harnstoff erhalten habe und gerade von diesen gebe ich auch an, dass die Analysen keine genügend übereinstimmenden Resultate geliefert hätten. Am allerwenigsten konnte ich aber aus jenen Analysen zu dem Schluss gelangen, dass ein Körper mit 38 pCt. Kohlenstoff vorgelegen habe und eine solche Angabe ist auch a. a. O. nirgends zu finden. Ich deute im Gegentheil darauf hin, dass die analysirten Substanzen vielleicht ein mit Acrylharz (mit 60 pCt. Kohlenstoff) innigst gemengtes Diacryltriureïd (mit 42.2 pCt. Kohlenstoff) gewesen sein könne, ohne mich aber, angesichts der auch hiervon bedeutend abweichenden Analysen, bestimmt hierfür auszusprechen. Ich gebe von diesem Mischprodukt noch an, dass es von einem porcellanartigen Umsetzungsprodukt des Acroleïns innigst durchzogen sei, »aber an einzelnen Stellen vollkommen krystallinisches Aussehen zeige«. Hr. Leeds lässt mich sagen, dass die Substanz bisweilen von völlig krystallinischem(?) Aeusseren erhalten worden sei. Das Fragezeichen, womit Hr. Leeds diese Stelle als berechtigtes Zeichen des Zweifels versieht, hätte er sich aber in eben so berechtigter Weise selbst vorhalten dürfen, ehe er die betreffende Stelle niederschrieb.

Das Acryldiureïd mit 38 pCt. Kohlenstoff

$$\begin{matrix} NH_2 \cdots CO \cdots NH \\ NH_2 \cdots CO \cdots NH \end{matrix} \rightarrow C_3H_4$$

ist indessen wirklich erhalten und analysirt worden. Es ist dies das aus wässriger Lösung erhaltene Produkt. Es findet Erwärmung statt und die Verbindung setzt sich allmählich in kleinen Nadeln ab. In dem analysirten Präparat wurde 38.3 pCt. Kohlenstoff gefunden. Diese

krystallinische Verbindung hat Hr. Leeds ohne Zweifel mit dem nur an einzelnen Stellen krystallinisches Aussehen zeigenden Mischprodukt verwechselt. Die Annahme des Hrn. Leeds: »die Erklärung der abweichenden Resultate ist in der Thatsache zu suchen, dass Hr. Schiff mit einer unreinen Substanz gearbeitet hat« ist also in keiner Weise berechtigt.

Die in meiner Mittheilung in Aussicht gestellte nähere Untersuchung der bei der trocknen Destillation der Acrylureïde entstehenden Produkte ist unterblieben, weil kurz nachher (diese Berichte II, 355 und 398) Ad. Baeyer seine Untersuchungen über Bildung von Picolin bei der Destillation von Acroleïnammoniak veröffentlichte und bei den Acrylureïden wohl ähnliche Resultate zu erwarten waren. In dieser Weise ist nur eine gewisse Menge des bei direkter Einwirkung von Acroleïn auf Harnstoff entstehenden Produkts zurückgeblieben, welches indessen im Verlaufe von 14 Jahren äusserlich eine eigenthümliche Veränderung erlitten hat. Etwa $^2/_3$ des Präparats haben sich intensiv kanariengelb gefärbt und man sieht deutlich, wie die Stückchen von einer weissen Masse durchzogen sind, so dass die gelben Stücken öfters centrale weisse Stellen zeigen und und hierdurch oxalartig und fast perlmutterähnlich aussehen. Die Antheile von krystallinischem Aussehen haben dieses Aussehen sowie ihre weisse Farbe bewahrt, aber man kann jetzt auch bei diesen Stückchen, bei Vergrösserung, um so besser sehen, dass noch gelbe und porcellanartig weisse Substanz innigst beigemengt ist. Leider war gerade diese letztere, weniger cohärente Masse grösstentheils zu grobem Pulver zerfallen.

Mit einiger Mühe konnten von diesen Substanzen unter der Loupe zur Analyse genügende Mengen ausgesucht werden. Die von meinem Assistenten Dr. A. Piutti ausgeführten Analysen ergaben die folgenden Werthe:

1) Gelbe amorphe Substanz mit wenig weisser porcellanartiger Substanz durchzogen:

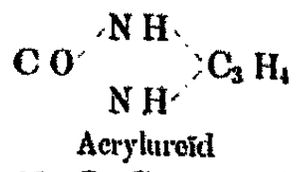
0.2505 gaben 0.4300 CO_2 = 0.11727 C = 46.81 pCt.
0.1600 H_2O = 0.01777 H = 7.09 pCt.

2) Weisse, anscheinend krystallinische Substanz, noch etwas amorphe weisse und gelbe Verbindung einschliessend:

0.2573 gaben 0.4260 CO_2 = 0.11618 C = 45.15 pCt.
0.1515 H_2O = 0.01683 H = 6.54 pCt.

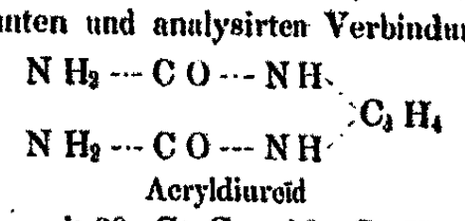
Diese Werthe stimmen im Wesentlichen mit dem früher von mir für verschiedene Präparate erhaltenen Grenzwerthe überein. Im Verein mit dem inzwischen eingetretenen partiellen Farbenwechsel lassen sie aber um so deutlicher hervortreten, dass meine frühere Vermuthung, es handle sich um ein Gemenge verschiedener Verbindungen, die richtige war.

Früher habe ich es für möglich gehalten, dass das Gemenge Acrylharz und ein Triureïd enthalte. Bedenkt man nun, dass eine geringe Beimengung von Acrylsalz den Kohlenharnstoff bedeutend erhöht, erwägt man ferner, dass nunmehr drei verschiedenartig aussehende Substanzen deutlich erkannt werden können, so ist die wahrscheinlichste Annahme wohl diejenige, das Gemenge enthalte nicht Diacryltriureïd, sondern dessen beiden Constituenten, nämlich die beiden im reinen Zustand bekannten und analysirten Verbindungen:



Acrylureïd

mit 49 pCt. C u. 6.1 pCt. H



Acryldiureïd

mit 38 pCt. C u. 6.3 pCt. H.

Gemischt mit Acrylharz, nach Redtenbacher enthaltend:

60—61 pCt. Kohlenstoff und 7—7.5 pCt. Wasserstoff.

Das Acrylureïd findet sich in grösserer Menge in den gelben, harten, amorphen Stückchen, das Acryldiureïd mehr in dem leichter zerreiblichen, weissen, krystallinisch aussehenden Antheil.

In meiner früheren Mittheilung über condensirte Harnstoffe (Ann. Chem. Pharm. a. a. O.) habe ich für mehrere Aldehyde gezeigt, dass man bisweilen verschiedene Verbindungen erhält, je nachdem man die Aldehyde direkt, oder in wässriger, oder in weingeistiger Lösung auf Harnstoff einwirken lässt. Die mit Acroleïn angestellten Versuche bezogen sich auf die beiden ersteren Fälle, während Hr. Leeds mit weingeistigen Lösungen arbeitete. Er machte dabei die Beobachtung, dass hierbei das Reaktionsprodukt durch ein in Weingeist lösliches, öliges Nebenprodukt verunreinigt ist, welches dem Produkt einen gegen 185° liegenden Schmelzpunkt verleiht. Ich habe nun etwa 15 g meines Präparats 10 Stunden lang mit der 20 fachen Menge Alkohol kochen lassen. Das Präparat zeigte sich hierdurch nicht verändert. Der Alkohol hinterliess beim Abdestilliren eine sehr kleine Menge eines dicken Oeles, welches im Exsiccator zunächst einige weisse Flocken absetzte und nach einigen Tagen zu einer harten, amorphen Masse erstarrte. Dieselbe entspricht der sehr geringen Löslichkeit der Acrylureïde in Alkohol. Auskochen mit grösseren Mengen von Aether führte zu demselben Resultat. Uebrigens schmelzen meine Präparate überhaupt nicht und zersetzen sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak und von Pyridinbasen.

Da ich die früher erhaltenen Verbindungen nur mittelst Wasser und Aether ausgezogen und gereinigt habe, so meint Hr. Leeds:

»Es lag demnach an der Reinigungsmethode, welche Hr. Schiff anwandte, dass er zu irrigen Schlussfolgerungen gelangte.«

Die Thatsache lehrt indessen, dass auch dies nur eine irrige Schlussfolgerung von Seiten des Hrn. Leeds ist. Aber sehr leicht hätte er sich vor dieser und namentlich auch vor den oben bereits zurückgewiesenen anderen irrigen Schlussfolgerungen sicher stellen können, wenn er die Güte gehabt hätte, meine im Jahre 1869 veröffentlichte kurze, aber deutliche Notiz über Acrylureïde im Original zu Rathe zu ziehen.

Florenz, Istituto di Study superiori.

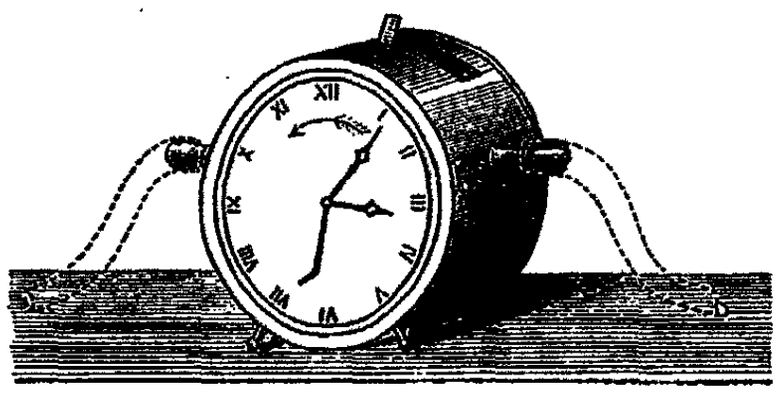
278. H. Michaelis: Automatischer Gasverschluss.

(Eingegangen am 13. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ein automatischer Gasverschluss ist bei unseren modernen Laboratoriumseinrichtungen für den Chemiker ein Bedürfniss geworden.

Nachstehend beschriebenen Apparat habe ich angegeben und im hiesigen pharmakologischen Institut der Universität (Prof. O. Liebreich) verschiedentlich erprobt. Derselbe schliesst — in die Gasleitung eingeschaltet — zu irgend einer vorherbestimmten Zeit innerhalb 12 Stunden automatisch den Gaszufluss ab und bringt dadurch die mit ihm verbundenen Flammen zum Erlöschen.

Beim Gebrauch des Apparates, welcher sich äusserlich nicht von einer gewöhnlichen Weckeruhr unterscheidet (siehe Abbildung) und der



sowohl auf den Tisch gestellt, als auch aufgehängt werden kann, werden die beiden am Gehäuse befindlichen Schlauchspitzen durch Gummischläuche in die Gasleitung eingeschaltet. Die Uhr wird aufgezogen und der über dem Zifferblatt befindliche Zeiger, welcher dem Weckerzeiger einer Weckeruhr entspricht, auf die Stunde und Minute gestellt, zu welcher der Gaszufluss unterbrochen werden soll.

Beim Auslösen der Weckervorrichtung überträgt sich die Drehung eines Rades auf einen zwischen der Zu- und Abströmungsröhre für das Gas angebrachten Hahn.

Am oberen Theile des Gehäuses befindet sich ein Schlitz, aus welchem ein mit dem Hahn verbundener Messingarm hervorragt, durch dessen Drehung man auch unabhängig vom aufgezogenen Uhrwerk den Gaszufluss jeder Zeit vermindern resp. ganz abstellen und ebenso wieder zuleiten kann.

Man wird bei Anwendung dieses Apparates künftig der Mühe überhoben sein, den Gashahn nach mehrstündigem Erhitzen z. B. am Rückflusskühler selbst abzudrehen, sondern wird diese Arbeit nach irgend einer bestimmten Zeit innerhalb der angegebenen Grenze mit vollkommener Sicherheit dem Apparat überlassen können.

Wenn auch zunächst der automatische Gasverschluss nur zum Gebrauch für Leuchtgas — also für Leucht- und Heizzwecke — bestimmt war, so steht doch seiner Anwendung bei anderen Gasen, insoweit dieselben Messing nicht angreifen, nichts im Wege.

Eine weitere Anwendung dürfte der Apparat erhalten zum automatischen Arretiren von Gasmotoren, welche entweder direkt zur Arbeitsleistung benutzt werden, oder zum Betriebe elektrodynamischer Maschinen dienen.

Der Apparat ist in der Uhrenfabrik von F. L. Löbner, Berlin W., Potsdamerstrasse 1a in ausgezeichneter Weise hergestellt.

---

279. V. Wartha: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 20. Mai.)

Hr. Dr. Leo Liebermann, Professor an der Thierarzneischule in Budapest, hat es für gut gefunden, die von mir empfohlene Methode zur Nachweisung der freien schwefligen Säure für unbrauchbar zu erklären [1]).

Es deutet dies von Seite des Hrn. Dr. Leo Liebermann auf einen erfreulichen Umschwung in der Beurtheilung analytischer Methoden, denn noch vor Kurzem hat er zur Nachweisung der freien schwefligen Säure empfohlen [2]), den Wein zuerst auf die Hälfte einzudampfen und dann erst im Rest die freie schweflige Säure, mit Zink

---

[1]) Diese Berichte XV, 437.

[2]) Anleitung zu chemischen Untersuchungen auf dem Gebiete der Medizinalpolizei, Hygiene und forensischen Praxis u. s. w. von Dr. Leo Liebermann, Stuttgart. Ferd. Enke, 1877, 111.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

und Schwefelsäure zu suchen, wobei natürlich vorausgesetzt wird, dass die flüchtige, freie, schweflige Säure an der Verdampfung nicht Theil nimmt.

Als Grund seiner obigen Behauptung giebt Hr. Dr. Leo Liebermann die Belehrung zum Besten, dass die von ihm, angeblich im Weindestillate entdeckte Ameisensäure, im Falle der Wein nach der von mir empfohlenen Methode, nämlich mit salpetersaurem Silber, auf schweflige Säure untersucht wird, im Destillate einen weissen Niederschlag erzeugt.

Ebenso sollen Buttersäure, Valeriansäure und freie Essigsäure in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat weisse Niederschläge oder Trübungen geben.

Dem gegenüber beschränke ich mich auf folgende Erklärung:

Versetzt man 50 ccm eines Weines, der absolut frei von schwefliger Säure ist, mit Ameisensäure und behandelt das Destillat mit salpetersaurem Silber, so entsteht absolut kein Niederschlag, ja selbst nicht die Spur von Trübung oder Opalisiren ist zu bemerken[1]). Ja noch mehr, versetzt man reinen, höchst rektificirten Alkohol mit einigen Tropfen reiner Ameisensäure und setzt eine Lösung von neutralem, salpetersaurem Silber hinzu, so entsteht auch in diesem Falle nicht die leiseste Spur einer Trübung, vorausgesetzt, dass man mit reinen Reagentien gearbeitet hat, d. h. falls man reinen, chlor- und schweflige Säure freien Alkohol, reines, salpetrigsäurefreies Silbernitrat und chlorfreie Ameisensäure zusammenbringt.

Die diesbezüglichen Behauptungen des Hrn. Dr. Liebermann sind daher durchaus falsch. Ebenso falsch ist es, dass reine freie Essig- oder Buttersäure in stark alkoholischer Lösung durch Silbernitrat getrübt wird. Versetzt man Wein mit solchen Quantitäten Essig- oder Buttersäure, dass noch das Destillat stark darnach riecht, so wird dasselbe durch salpetersaures Silber auch nicht im geringsten getrübt.

Ich weise demgemäss den Vorwurf der Unbrauchbarkeit meiner Methode entschieden zurück.

Ganz ohne Zusammenhang mit dem Nachweis der schwefligen Säure im Wein steht die Berufung des Hrn. Dr. Liebermann auf ein Promemoria, welches Hr. Dr. L. Rösler, bezüglich der Anwendung der schwefligen Säure in der Kellerwirthschaft, an die ungarische Regierung gerichtet hat. Mir ist sowohl dieses Promemoria, als auch das mit demselben in Verbindung stehende Gutachten des Hrn. Dr. Liebermann sehr wohl bekannt. Aber ich fühle mich nicht berechtigt,

---

[1]) Abgesehen davon, dass beim längeren Stehen am Lichte aus der Lösung metallisches Silber reducirt wird.

an dieser Stelle amtliche Aktenstücke zu kritisiren und beschränke mich darauf, die im Druck erschienenen, auf die Anwendung der schwefligen Säure bezüglichen Aeusserungen des Hrn. Dr. Rösler mit wenigen Worten zu reflektiren.

Hr. Dr. Rösler [1]) sagt wörtlich folgendes: »Wenn auch nicht geleugnet werden kann, dass mit dem Schwefeln des Weines mitunter Missbrauch getrieben wird, indem man den Wein so viel schweflige Säure aufnehmen lässt, dass derselbe gesundheitsschädlich wirken kann, so ist doch das Schwefeln in vielen Fällen das einzige Mittel, um Weine, die sonst dem Verderben preisgegeben würden, zu retten. Besonders ist dies der Fall beim Braunwerden der Weine, einer häufig vorkommenden Krankheit, die sich kaum auf andere Weise beseitigen lässt. Es ist daher nicht thunlich, wie es in Ungarn geschehen ist, das Schwefeln ganz zu verbieten u. s. w.«

Hr. Dr. Rösler befindet sich im Irrthume, wenn er meint, dass dieses Verbot thatsächlich existirt. Niemandem ist es verwehrt, die schweflige Säure bei seiner Kellerwirthschaft zu verwenden. Ich selbst habe in meinem Berichte an das königl. ungarische Ministerium des Innern schon im Januar 1880 hervorgehoben, dass ein seit alten Zeiten im ganzen Lande verwendetes und so billiges Conservirungsmittel, wie die schweflige Säure, die ich besonders zum Reinigen der Fässer als unentbehrlich hinstellte, nicht plötzlich verboten werden kann; aber umsomehr wäre darauf zu achten, dass Weine, die eine starke Reaktion auf schweflige Säure zeigen, so lange nicht zum Ausschanke gelassen werden, bis durch Cupirung oder öfteres Abziehen die Reaktion eine geringe geworden ist.

Hr. Dr. Rösler [2]) sagt ferner: »Da bis jetzt noch keine physiologischen Versuche vorliegen, die zeigen würden, von welcher Quantität angefangen die schweflige Säure gesundheitsschädlich wirkt, so dürfte in manchen Fällen eine qualitative Prüfung genügen, aus welcher man ersieht, ob viel schweflige Säure im Weine vorhanden ist«.

Diesen Ausspruch unterschreibe ich vollinhaltlich und fast wörtlich habe ich dies dem hohen Ministerium des Innern vor anderthalb Jahren schon in Vorschlag gebracht, um bei der Beurtheilung geschwefelter Weine einen genügenden Anhaltspunkt zu schaffen.

Meiner speciellen Ansicht nach soll das Schwefeln nur zur Reinigung der Fässer und in seltenen Fällen zur Hintanhaltung von Weinkrankheiten dienen. Mit keinem Conservirungsmittel wird mehr Missbrauch getrieben, als mit der leicht zu beschaffenden und billigen

---

[1]) Mittheilungen der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau zu Klosterneuburg 1880, Heft I, 16.

[2]) Diese Berichte XV, 16.

Verbindung. Treffend geisselt Dr. Jos. Novák in seinem Lehrbuch der Hygiene (Wien 1881, pag. 504) den Missbrauch des Weinschwefelns mit den Worten: »Alles, was Gewinnsucht, Unverstand, Fahrlässigkeit in der Kellerwirthschaft verdirbt, soll durch das Schwefeln gut gemacht werden«.

Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums zu Budapest, im Mai 1882.

280. E. Külz: Notiz zur Kenntniss des Cystins.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Aus einer das Cystin betreffenden Arbeit, deren Resultate an einem anderen Orte ausführlich mitgetheilt werden sollen, möchte ich hervorheben, dass Cystin optisch wirksam ist. Es dreht mehr wie doppelt so stark links (-142^0) als Traubenzucker rechts dreht. Von Interesse wäre es, wenn Baumann und Preusse [1]) ihr Phenylcystin, das in der Krystallform dem Cystin zum Verwechseln ähnlich ist, auf optische Wirksamkeit untersuchen würden.

281. Ad. Claus und L. Spruck: Ueber die Oxydation des Pentachlornaphtalins.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Es ist eine immerhin auffallende Erscheinung, dass bei der Oxydation des Pentachlornaphtalins — aus Dichlornaphtochinon mit Phosphorpentachlorid dargestellt — die vierfach gechlorte Seite des Naphtalinkernes unangegriffen bleibt, und, wie die Versuche Gräbe's [2]) gezeigt haben, Tetrachlorphtalsäure gebildet wird. In dieser Erwägung musste der von Wreden [3]) erhobene Einwand, dass bei der im geschlossenen Rohr ausgeführten Oxydation die Bildung der Tetrachlorphtalsäure nicht primär, sondern erst durch secundäre Reaktion aus Anfangs entstandener Monochlorphtalsäure erfolgt sein möchte, von vorneherein nicht so unmöglich erscheinen,

[1]) E. Baumann und C. Preusse: Zur Kenntniss der synthetischen Processe im Thierkörper. Zeitschrift für phys. Chemie V, 309 und diese Berichte XIV, 2701 b.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 149, 18.

[3]) Diese Berichte II, 591.

zumal bei der Oxydation von Dichlornaphtochinon mittelst Salpetersäure im offenen Gefäss unzweifelhaft nur Phtalsäure gebildet wird. Da wir ausserdem hofften, vielleicht durch geeignete Veränderung der Versuchsbedingungen zu anderen Oxydationsprodukten des Pentachlornaphtalins gelangen zu können, so haben wir bei dem grossen Interesse, welches dieser Gegenstand bietet, eine Reihe von darauf bezüglichen Versuchen ausgeführt.

Für die Darstellung der Tetrachlorphtalsäure nach der von Gräbe gegebenen Vorschrift schien es uns zunächst von Wichtigkeit, die Ausbeuten an dieser Säure quantitativ festzustellen. Bei verschiedenen Versuchen, die stets mit 1 g Pentachlornaphtalin und dem 8 bis 10fachen Gewicht Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.2) unter 5-stündigem Erhitzen auf 180—200° C. ausgeführt wurden, erhielten wir regelmässig 0,4—0,5 g Tetrachlorphtalsäure — das sind also 40 bis 50 pCt. der theoretischen Ausbeute, da nach der Berechnung Pentachlornaphtalin und Tetrachlorphtalsäure im Verhältniss von 300 : 304 stehen. Wurde weniger Salpetersäure angewendet, so blieb regelmässig ein Theil des Pentachlorids unzersetzt, und wurde längere Zeit auf die angegebene Temperatur erhitzt, so wurde die Ausbeute an Tetrachlorphtalsäure geringer. Ein anderes festes Produkt ausser dieser Säure konnte auch im letzteren Fall nicht isolirt werden, so dass es scheint, als ob die verhältnissmässig geringen Ausbeuten sich darauf zurückführten, dass immer ein Theil der gebildeten Säure — je länger man erhitzt, um so mehr — einer tieferen Zersetzung anheimfällt; dabei ist jedoch zu bemerken, dass man zur Gewinnung der, nicht direkt aus der salpetersauren Lösung auskrystallisirten Säure — da sich durch Ausschütteln mit Aether nur wenig entziehen lässt — diese Lösung zur Trockene eindampfen muss, wodurch wohl auch ein Theil des Verlustes in Folge von Verflüchtigung mit den Dämpfen bedingt sein dürfte. — Nach dem ganzen Verlauf der Reaktion scheint uns kein Grund vorzuliegen, daran zu zweifeln, dass die Bildung der Tetrachlorphtalsäure durch direkte Oxydation des Pentachlornaphtalins erfolgt, dass also die Säure das primäre Produkt der Oxydation ist, und nicht erst durch eine secundäre Chlorirung aus zuerst gebildeter Monochlorphtalsäure entsteht: denn einerseits haben wir bei den wiederholt mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Versuchen niemals eine Spur einer solchen Monochlorphtalsäure auffinden können, und andererseits hat uns noch ein besonderer Versuch davon überzeugt, dass überhaupt unter den Umständen, unter denen die Tetrachlorphtalsäure erhalten wird, eine derartige secundäre Chlorirung, wie sie die von Wreden ausgesprochene Vermuthung voraussetzt, gar nicht so leicht erfolgt: Erhitzt man nämlich Dichlornaphtochinon mit der entsprechenden Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 im

eingeschmolzenen Rohr, so entsteht keine Spur einer gechlorten Phtalsäure!

Behandelt man eine alkoholische Lösung der Tetrachlorphtalsäure mit Natriumamalgam, so wird mit Leichtigkeit alles Chlor durch Wasserstoff ersetzt, und man erhält, wie vorauszusehen, Phtalsäure: der Eindampfungsrückstand der alkoholischen, stark alkalischen Reaktionslösung enthielt bei unserm Versuch massenhaft Chlornatrium, und die aus diesem Rückstand abgeschiedene, organische Säure lieferte bei der Sublimation die unverkennbaren langen Nadeln von Phtalsäureanhydrid, welche direkt, ohne weitere Reinigung, den Schmelzpunkt 127—128° C. zeigten.

Abweichend von den, allerdings nur beiläufig gemachten, Angaben Gräbe's fanden wir die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Pentachlornaphtalin: Freilich ist dieselbe, wie schon Gräbe angeführt hat, eine äusserst langsame, und um 10 g des Pentachlorids vollkommen umzusetzen, ist bei Anwendung von etwa 150 g chlorfreier, rauchender Salpetersäure ein anhaltendes, lebhaftes Kochen von 30—36 Stunden im offenen Gefäss nöthig: Während dieser ganzen Zeit entwickeln sich Ströme von rothen Dämpfen, die durch einen regelmässigen Chlorgehalt ausgezeichnet sind, allein Tetrachlorphtalsäure entsteht unter diesen Umständen nicht! Wenn die Reaktion beendet ist, was man daran erkennt, dass eine klare Lösung entstanden ist, und dass nach dem Entfernen des aufgesetzten Rückflusskühlers chlorfreie Salpetersäure abdestillirt, hat man eine intensiv gelb gefärbte Lösung, aus der sich beim Erkalten geringe Mengen langer, büschelförmig gruppirter, gelber Nadeln ausscheiden. — Aus dem Reaktionsprodukt von 10 g Pentachlornaphtalin kaum 1 g dieser Substanz.

Aus der von diesen Krystallen getrennten Lösung kann auf Zusatz von Wasser nichts weiter erhalten werden. Es entsteht wohl auf den Zusatz von Wasser eine emulsionsartige Trübung, allein diese setzt sich beim Stehen nur zu Spuren einer verharzten Substanz zusammen, die nicht weiter untersucht werden konnte. Nach dem Eindampfen der wässrigen Salpetersäurelösung bleibt ein Gemenge zurück, welches im Wesentlichen aus kleinen Mengen der erwähnten gelben Substanz, aus Phtalsäure, und aus einer chlorhaltigen Säure, die aber entschieden nicht Tetrachlorphtalsäure ist, besteht. Wir vermuthen, dass die Phtalsäure von einer Verunreinigung des, von uns zu diesen Versuchen angewendeten, Pentachlornaphtalins durch Dichlornaphtochinon herrührt. Wir hatten eben den ganzen Rest unseres Vorrathes an Pentachlorid, ohne dasselbe vorher sorgfältig zu reinigen, der Einwirkung von rauchender Salpetersäure unterworfen. — Die chlorhaltige Säure haben wir bis jetzt noch nicht im ganz reinen

Zustande isoliren können und es muss deren nähere Bestimmung den weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, mit denen Hr. v. d. Lippe eben beschäftigt ist.

Die in Form der gelben Krystallnadeln aus der Salpetersäurelösung erhaltene Substanz zeigte noch, sowie sie sich ausgeschieden hatte, den Schmelzpunkt 248° C. Sie wurde durch wiederholte Sublimation gereinigt und lieferte dabei schön hellgelbe Nadeln, die constant bei 250° C. schmolzen, also merkwürdiger Weise genau den Schmelzpunkt der Tetrachlorphtalsäure besitzen. Nach vorläufigen Analysen ist diese Substanz als ein Trichlornaphtochinon anzusprechen, denn es wurde gefunden:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10} H_3 Cl_3 O_2$
C	45.56	45.88 pCt.
H	1.16	1.14 »
Cl	38.89	40.73 »

Das Trichlornaphtochinon löst sich in heissem Alkohol leicht auf, kann aber aus dieser Lösung nur schwierig wieder krystallisirt erhalten werden. Versetzt man die heisse Lösung tropfenweise mit Wasser so lange, bis die entstandene Trübung beim Aufkochen nicht mehr ganz verschwindet, so scheiden sich beim Erkalten dieser Flüssigkeit sternförmig gruppirte, farblose Blättchen ab, deren Schmelzpunkt constant bei 95° C. liegt. Erhitzt man diese farblose Substanz im geschmolzenen Zustand im Thermostat einige Zeit auf 110—120° C., so erstarrt sie zu einem braunen festen Kuchen, bei dessen Sublimation nun wieder die ursprünglichen gelben Nadeln mit dem Schmelzpunkt 250° C. erhalten werden. — Offenbar liegt nach diesem Verhalten in den farblosen, bei 95° C. schmelzenden Krystallen eine Krystallwasserverbindung des Trichlornaphtochinons vor.

Beim Erwärmen mit einer wässrig-alkoholischen Natronlösung löst sich das Trichlornaphtochinon — ganz ähnlich wie Dichlornaphtochinon — unter intensivrother Färbung der Flüssigkeit auf. Nach dem Eindampfen der alkoholischen Flüssigkeit auf dem Wasserbad wird der Rückstand von Wasser vollkommen mit rother Farbe aufgenommen, und auf Zusatz von Salzsäure wird aus dieser Lösung unter Verschwinden der rothen Färbung ein farbloser, krystallinischer Körper gefällt; dieser kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether und ebenso durch Sublimation leicht gereinigt werden und ist in wässriger Natronlauge mit Leichtigkeit wieder unter Rothfärbung löslich. Merkwürdiger Weise schmilzt auch diese Verbindung wie die gelbe Muttersubstanz des

Trichlornaphtochinon und wie die Tetrachlorphtalsäure genau bei 250° C.]

Auch die eingehendere Untersuchung dieser Substanzen, deren Darstellung in grösseren Mengen mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft ist, wird von Hrn. v. d. Lippe fortgesetzt.

Freiburg, 11. Juni 1882.

---

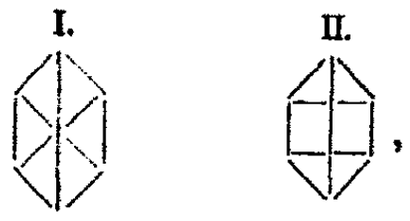
282. Ad. Claus: Ueber die Constitution des Benzols und des Naphtalins.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Nachdem die Discussion über die Frage, wie die Construktion des dem Benzol zu Grunde liegenden Kohlenstoffkernes C_6 zu interpretiren ist, längere Zeit geruht hatte, ist dieselbe neuerdings von verschiedenen Seiten wieder in Anregung gebracht worden; und zwar sind namentlich gegen die ursprüngliche Kekulé'sche Aufstellung der zwischen den ringförmig gebundenen 6 Kohlenstoffatomen anzunehmenden, abwechselnden, einfachen oder doppelten Bindungen zwei neue Argumente geltend gemacht worden; das ist einmal die bei der Oxydation mittelst salpetriger Säure aus Brenzcatechin oder Protokatechusäure erfolgende Bildung von Carboxytartronsäure[1]), und zweitens die Bestimmung der Verbrennungswärme des Benzols im gasförmigen Zustand[2]). Die letztere Beweisführung bildet eine willkommene Vervollständigung derjenigen Gründe, welche mich wohl zuerst vor 15 Jahren dazu veranlasst hatten, aus rein chemischen Eigenschaften des Benzols und seiner Derivate Zweifel an der Berechtigung der ursprünglichen Kekulé'schen Benzolformel herzuleiten; und wenn man noch die von Ladenburg und Anderen verschiedentlich zur Geltung gebrachten Einwürfe gegen die Kekulé'sche Formel hinzunimmt, so wird man nicht mehr zweifelhaft sein können, dass dieselbe heute in der That nicht mehr als allen thatsächlichen Verhältnissen genügend Rechnung tragend betrachtet werden kann. —

Von den 2 Formeln:

I. II.



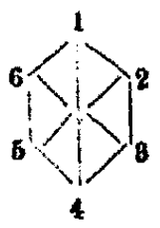
,

[1]) Barth, Wien. Monatsh. I, 869.
[2]) Thomsen, Diese Berichte XIII, 1811.

welche ich damals dem Kekulé'schen Schema gegenüberstellte, hat sich die zweite in der ihr von Ladenburg gegebenen, körperlichen Form eines dreiseitigen Prismas am meisten Eingang und Anerkennung verschafft, während merkwürdiger Weise die Formel I als den Anforderungen nicht genügend fast allgemein zurückgewiesen worden ist, insofern sie nur zwei isomere Bisubstitutionsderivate für das Benzol abzuleiten gestatte[1]). Diese letztere Behauptung, die auch R. Meyer[2]) neuerdings wieder zu beweisen versucht hat, beruht evident auf einer ganz irrigen Auffassung, und wie dieselbe zuerst von Ladenburg (l. c.) ausgesprochen ist, so lässt sie sich nicht schlagender und einfacher widerlegen, als durch Ladenburg's eigene Worte, mit denen er seinen Anschauungen über die Bedeutung der Prismenformel Ausdruck gegeben hat.

»Benutzt man«, sagt Ladenburg (diese Berichte II, 272), »wie dies häufig geschieht, graphische Formeln zur Veranschaulichung der Constitution, so sind die geometrischen Verhältnisse maassgebend für die gegenseitigen Beziehungen der Atome, wobei wir . . . .«.

Nun danach ist es doch offenbar, dass ebenso, wie in der Prismenformel die Stellungen, welche den Kanten entsprechen, die gleichzeitig ein Dreieck und ein Viereck begrenzen, von anderem Werthe sind, wie die durch nur den Seitenflächen angehörende Kanten ausgedrückten Stellungen — dass ebenso in der Formel:

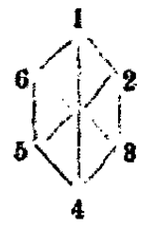


die Bindung 1 : 4 nicht gleich der Bindung 1 : 2 = 1 : 6 sein kann. Da die erstere einem Durchmesser, von dem letzteren aber jede einer Kante des Sechsecks entspricht. — Diese Rechtfertigung meiner Formel I, welche ich von vorneherein als die den besten Ausdruck für die Atombindung des Benzolkernes gewährende angesprochen habe, zu veröffentlichen, habe ich bis jetzt unterlassen, einmal weil mir eine passende Veranlassung, dieses gelegentlich zu thun, fehlte, und dann weil es mir bisher noch nicht an der Zeit erschien, von Neuem eine Discussion über die Bindung der Kohlenstoffatome im Benzol zu provociren: Jetzt aber dürfte der geeignete Zeitpunkt hierzu gekommen sein, zumal auch das genügende that-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 172, 353.
[2]) Erlenmeyer, Lehrb. der organ. Chemie II, 89.

sächliche Material vorliegt, um Vergleiche zwischen dem Werth und der Bedeutung der beiden oben gegebenen Strukturformeln anzustellen.

Gemäss dem Schema I:



stelle ich mir vor, dass in dem Benzol jedes der sechs Kohlenstoffatome mit drei andern einfach verbunden ist, dass aber diese neun Bindungen nicht sämmtlich untereinander gleichwerthig sind, sondern dass sechs derselben — einander gleich — den Zusammenhang zu einem geschlossenen Ring vermitteln, während die andern drei — auch wieder untereinander gleichwerthig, von den sechs ersten aber wesentlich verschieden — je 2 gegenüberstehende Kohlenstoffatome, wie es die 3, in einem Punkte sich schneidenden, Diagonalen darstellen, verbinden; die Annahme, dass die sechs Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen, ist mit dieser Anschauung nicht bedingt. — Bei der Bildung der Additionsprodukte werden die, durch die Diagonalen ausgedrückten, Bindungen — ich nenne sie centrale Bindungen — gelöst, so dass in den Hexaadditionsprodukten die ringförmige Bindung noch unverändert bestehen bleibt. Wird auch diese noch an einer Stelle gelöst, so ist der Uebergang in die fette Reihe, mit der Entstehung einer offenen Kette, vollendet. — Der von Kekulé[1]) seiner Zeit geltend gemachte Einwurf, »dass bei allen anderen Benzolformeln, ausser der seinigen mit abwechselnden, doppelten und einfachen Bindungen, angenommen werden müsste, dass durch derartige Additionen auch einfach gebundene Kohlenstoffatome gelöst werden können, wofür unter den einfacheren Kohlenstoffverbindungen kein Beispiel bekannt ist« — verliert dieser Auffassung gegenüber seine Bedeutung, da die centralen Bindungen nicht mit den gewöhnlichen einfachen Bindungen zusammenfallen, und überhaupt in den einfacheren Kohlenstoffverbindungen der fetten Reihe gar keine Analogien haben.

Gerade in dieser Erklärung der Additionsprodukte[2]) zeigt sich meine Benzolformel der Prismenformel, wie sie von Ladenburg und

[1]) Diese Berichte II, 364. — Ann. Chem. Pharm. 162, 84.

[2]) Nach den obigen Auseinandersetzungen bedarf wohl auch der von Kekulé (Ann. Chem. Pharm. 162, 84) gemachte Vorwurf, »dass alle diese Formeln in Betreff der Anzahl der Additionsprodukte völlig in Verwirrung brächten«, für unsere Formel keiner besonderen Widerlegung.

anderen (R. Meyer, Lehrb. der organ. Chemie, p. 99) interpretirt wird, überlegen: Allerdings sind nach der letzteren auch sechs Bindungen (nämlich die durch die Kanten der Dreiecksseiten bezeichneten) von den drei anderen verschieden, allein die Bildung der Hexnadditionsprodukte lässt sich nicht so ableiten, dass sie auf der Lösung dreier gleichartiger Bindungen beruht: denn sollte dieses für die drei letzteren Bindungen gelten, dann müsste mit dem Additionsvorgang ein Zerfall des Moleküls in zwei Theile von je 3 Kohlenstoffatomen verknüpft sein, und wollte man sich bei den Additionen drei von den sechs ersteren Bindungen gelöst denken, dann blieben die 6 Kohlenstoffatome nicht mehr zu einer geschlossenen Kette verbunden, wie es doch die Eigenschaften der Additionsprodukte entschieden erfordern! Man muss vielmehr annehmen[1]), dass für die Additionen sich von den sechs gleichwerthigen Bindungen zwei, von den anderen drei Bindungen dagegen eine lösen kann, und von dieser Annahme wird man allerdings den oben erwähnten Vorwurf Kekulé's (v. Anm.) nicht leicht abwehren können.

Eine andere, für die Prismenformel sich ergebende Consequenz, die mir bedenklich scheint, ist die, dass nach ihr als in Orthostellung stehend jedesmal 2 Kohlenstoffatome gelten müssten, welche nicht direkt mit einander verbunden sind; Meta- und Para-Stellung, dagegen sind beide durch die direkte Bindung ihrer Kohlenstoffatome charakterisirt, und erscheinen somit einander ähnlicher und in einem gemeinsamen Gegensatz der Orthostellung gegenüber, was bekanntlich einer ganzen Reihe von Thatsachen widerspricht, die weit eher auf eine gewisse Analogie[2]) in bestimmten Funktionen der Ortho- und Para-Stellung schliessen lassen.

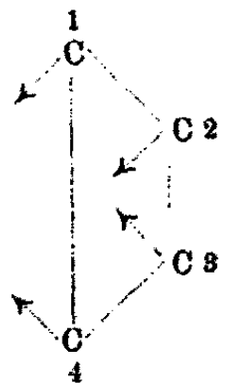
Ebenso geht für die Phtalsäure bei Zugrundelegung der Prismenformel, nach welcher die beiden Carboxylgruppen in dieser Säure durch drei Kohlenstoffatome getrennt aufgefasst werden müssen, die Uebereinstimmung mit anderen Beobachtungen verloren, nach welchen die Anhydrisirung zweier Hydroxylgruppen vorzugsweise dann erfolgt, wenn dieselben durch vier einfach aneinanderhängende Kohlenstoffatome getrennt sind. (Bernsteinsäure!)

Endlich ist doch auch die Ableitung des Naphtalins aus der prismatischen Benzolformel nicht so einfach, wie es früher von Ladenburg[3]) angegeben worden ist: das zeigen wohl die von Wegscheider[4])

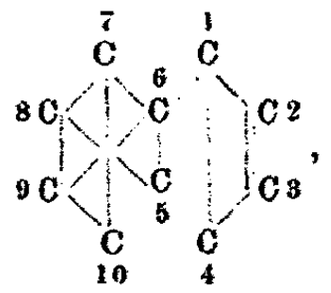
---

[1]) Erlenmeyer, Lehrb. II, 99.
[2]) Vergl. z. B.: C. Langer, diese Berichte XV, 1060.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 172, 356.
[4]) Wien. Monatsh. I, 910.

und von R. Meyer[1]) construirten Schemate ohne jede weitere Ausführung zur Genüge. Was die Naphtalinformel anbetrifft, so liegen bekanntlich eine Anzahl von Thatsachen vor[2]), die gegen die symmetrische Struktur derselben sprechen und es mehr als wahrscheinlich machen, dass nicht alle Kohlenstoffatome des Naphtalins gleich wie Benzolkohlenstoffatome funktioniren, sondern dass einige derselben in ihrem Verhalten wenigstens in gewissem Sinne Kohlenstoffatomen fetter Bindung sich nähern! Mit meiner Benzolformel I lässt sich nun höchst einfach eine Strukturformel für das Naphtalin ableiten, die einerseits diesen Thatsachen vollkommen Rechnung trägt, und andererseits doch auch die nahen Beziehungen des Naphtalinkernes zu 2 Benzolkernen deutlich zum Ausdruck bringt; denkt man sich nämlich — wie es ja der thatsächlichen Bildung von Naphtalin aus Benzol entspricht — zwei Benzolkerne so zusammentreten, dass aus dem einen 2 Kohlenstoffatome abgespalten werden, so bleibt aus dem letzteren der Rest:



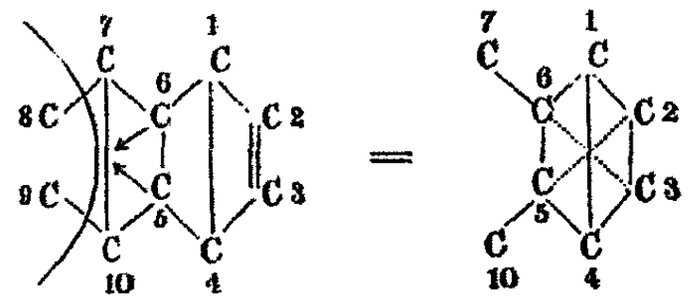
übrig; dieser lagert sich nun mit den 2 freigewordenen Valenzen von C_1 und C_4 an 2 in Orthostellung stehende Kohlenstoffatome des ersten Benzolkernes an, während sich die beiden freigewordenen Valenzen von C_2 und C_3 gegenseitig binden, und man kommt damit zu dem Naphtalinkern der folgenden Struktur:



in welcher die punktirten Linien die neu gebildeten Bindungen bezeichnen. — Wie man sieht, haben in diesem Schema die, die linke

[1]) Erlenmeyer, Lehrb. der organ. Chemie II, 100.
[2]) Diese Berichte IX, 590 und 1606. — Diese Berichte X, 1303.

Seite der Figur bildenden Kohlenstoffatome unverändert die für den Benzolkern charakteristische Bindung beibehalten, während das mit den die rechte Seite bildenden Kohlenstoffatomen nicht mehr der Fall ist, und diesen letzteren (C_1, C_2, C_3 und C_4) werden diejenigen Funktionen, welche von denen aromatisch gebundener Kohlenstoffatome abweichen, zuzuschreiben sein; dennoch wird aus solchen Reaktionen, bei denen die linke Seite einer tiefergehenden Zersetzung unter Abspaltung von Kohlenstoffatomen anheim fällt, auch aus dem rechts stehenden Theil wieder ein normaler Benzolkern hervorgehen können: denn denken wir uns beispielsweise durch Oxydation die Atome C_8 und C_9 abgespalten, so werden dadurch von den Atomen C_6 und C_5 zwei Valenzen — an jedem eine — disponibel, die man, unter Reduktion der sich ja leicht lösenden, doppelten Bindung swischen C_2 und C_3 zur einfachen Bindung, die centralen Bindungen C_5—C_2 und C_6—C_3 wieder herstellen:



Für die zuerst von Graebe [1]) nachgewiesenen Thatsachen giebt also unsere Naphtalinformel eine vollkommen genügende und ebenso einfache Erklärung, denn diese Thatsachen beweisen nicht — wie man bis jetzt allgemein folgern zu dürfen glaubte — dass in beiden Hälften des Naphtalinkernes die Benzolbildung schon vorhanden sei, sondern sie rechtfertigen vielmehr, ebenso wie der später von Graebe und Reverdin und Nölting gelieferte Nachweis, dass, während α-Nitronaphtalin bei der Oxydation Nitrophtalsäure liefert, α-Amidonaphtalin Phtalsäure entstehen lässt — nur den Schluss, dass aus jeder der beiden Seiten des Naphtalinkernes, wenn die andere Seite durch Oxydation gespalten wird, ein Benzolkern hervorgeht oder hervorgehen kann.

Die im Vorstehenden discutirte Formel des Naphtalins, die mir heute als die am besten über die Natur dieses Körpers Rechenschaft gebende erscheint, unterscheidet sich von der von Wreden (l. c.) gegebenen Formel II nur durch die ihr zu Grunde liegende Anschauung von der Constitution des Benzolkernes: dennoch sind, wie man sieht, die von mir aus derselben abgeleiteten Schlussfolgerungen sehr we-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 149, 1.

sentlich verschieden von den Ansichten Wreden's, welcher z. B. die Möglichkeit der Entstehung von wirklichen Benzolderivaten aus beiden Seiten des Naphtalinkernes in Zweifel zu ziehen sich genöthigt sieht. — Ich unterlasse es, schon jetzt hier die weiteren Consequenzen über die Auffassung der verschiedenen Naphtalinderivate und Naphtalinreaktionen zu verfolgen: Es genügt mir vor der Hand, gezeigt zu haben, dass sich auch mit einer unsymmetrischen Struktur des Naphtalinkernes diejenigen Reaktionen einfach und ungezwungen in Einklang bringen lassen, welche bis jetzt als schlagende Beweise für die symmetrische Formel des Naphtalins angesehen wurden.

Freiburg, den 10. Juni 1882.

---

283. R. B. Warder: Ueber Wroblewsky's Bemerkung zur Benzolformel.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Herr Wroblewsky, der kürzlich[1]) gegen die Kekulé'sche Benzolformel spricht, scheint vergessen zu haben, dass Ladenburg schon vor dreizehn Jahren[2]) denselben Einwand veröffentlicht hat, und dass Kekulé[3]) eine sinnreiche Erklärung erfunden hat. Obgleich Ladenburg[4]) und Michaelis einige Bedenken gegen Kekulé's[5]) dynamische Vorstellung der Valenz hervorgehoben haben, muss man doch die Möglichkeit zugeben, dass wenn die Kekulé'sche Formel die richtige ist, die Bindungen 1.2 und 1.6 je einfach und zweifach abwechselnd sein können.

North Bend, Ohio, 27. Mai.

---

284. A. Steinmann: Ueber ein basisches Kupfersulfat.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Wird eine kalt gesättigte, wässerige Lösung von Kupfervitriol unter Verschluss auf höhere Temperatur erhitzt, so entsteht, nach Beobachtungen der HHrn. Merz und Weith, kein wasserfreier Vitriol, und tritt also nicht, wie erwartet wurde, eine Entfärbung der Lösung ein, sondern diese setzt ein grünes, krystallinisches Salz ab, dessen Untersuchung mir übertragen worden ist.

[1]) Diese Berichte XV, 1023.
[2]) Diese Berichte II, 140.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 162, 77.
[4]) Diese Berichte II, 322.
[5]) Diese Berichte II, 463.

Um erwähntes Salz zu bereiten, muss eine kalt gesättigte Kupfervitriollösung ungefähr 30 Minuten lang auf 240—250° erhitzt werden. Unter 200° fand kaum eine Abscheidung statt und erst gegen 220° entsteht sie in merklicher Menge. Die Lösung enthielt übrigens stets noch viel Kupfersalz.

Heiss gesättigte Kupfervitriollösungen geben keine grössere Ausbeute an der erwähnten grünen Verbindung.

Dieser Körper, offenbar ein basisches Sulfat, bildete in der Hauptsache Krusten von lebhaft grüner Farbe, welche einen körnigen bis kleinwarzigen Habitus besassen, übrigens ziemlich leicht zerfielen und, wie unter dem Vergrösserungsglas gut zu erkennen war, aus durchsichtigen Krystallen bestanden.

In Wasser löste sich der Körper nicht auf, aber von warmen Säuren wurde er leicht aufgenommen.

Die Analyse zweier Präparate von verschiedener Darstellung führte in übereinstimmender Weise zur Formel:

$$[6\,CuO + 2\,SO_3 + 3\,H_2O].$$

	Gefunden		Berechnet
Kupferoxyd . .	68.9	69.2	69.0
Schwefeltrioxyd .	23.1	23.1	23.2
Wasser	7.8	7.9	7.8

Die Zusammensetzungsverhältnisse der hier beschriebenen Verbindung erinnern noch am ehesten an diejenigen des basischen Sulfats: $[3\,CuO + SO_3 + 2\,H_2O]$ oder $[6\,CuO + 2\,SO_3 + 4\,H_2O]$, welches nach Roucher[1]) beim Eintragen von dunkelroth geglühtem Kupfervitriol in kochendes Wasser entsteht.

Zürich, Universitätslaboratorium des Prof. V. Merz.

285. Karl Mainzer: Ueber die Spaltungsverhältnisse gemischter aromatischer Schwefelharnstoffe durch Säuren.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Wie bekannt, zerfallen die aromatischen disubstituirten Schwefelharnstoffe beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid, mit Salzsäure sowie anderen Säuren, unter Bildung von Senfölen und aromatischen Aminen (resp. Salze der Amine).

Bis jetzt sind übrigens fast nur einfache disubstituirte Schwefelharnstoffe (also Harnstoffe mit zwei gleichen Kohlenwasserstoffradikalen im Molekül) untersucht worden; über die Spaltungsverhältnisse der gemischten Schwefelharnstoffe scheinen nur wenige Angaben[2]) vorzuliegen.

[1]) Jahresber. für Chem. 1860, 193.
[2]) Girard, Dissertation; ferner diese Berichte VI, 444.

Es hatte Interesse, genauer zu ermitteln, ob bei der Zersetzung gemischter aromatischer Schwefelharnstoffe durch Mineralsäuren nur ein Senföl und ein Amin auftritt, oder aber, ob zwei verschiedene Spaltungen neben einander stattfinden und so je zwei Senföle und je zwei Amine gebildet werden.

Hierauf bezügliche Versuche habe ich auf Veranlassung der Herren V. Merz und W. Weith unternommen. Ich hielt mich an die folgenden gemischten Schwefelharnstoffe:

Phenyl-α-naphtylschwefelharnstoff,
o-Tolyl-α-naphtylschwefelharnstoff,
p-Tolyl-α-naphtylschwefelharnstoff,
Phenyl-β-naphtylschwefelharnsttoff,
o-Tolyl-β-naphtylschwefelharnstoff,
p-Tolyl-β-naphtylschwefelharnstoff,
Phenyl-*o*-tolylschwefelharnstoff,
Phenyl-*p*-tolylschwefelharnstoff.

Zunächst einige Worte über die Senföle, deren ich bei der Darstellung dieser Schwefelharnstoffe bedurfte.

Das Phenylsenföl ist im Handel zu haben. Das Orthotolylsenföl habe ich durch Kochen des Diorthotolylschwefelharnstoffes durch Salzsäure[1]) am Rückflusskühler erhalten. Die isomere Paratolylverbindung wurde durch Erhitzen des Paraditolylschwefelharnstoffes zwar mit derselben Säure, aber unter Verschluss, also bei höherer Temperatur, dargestellt.

Die Ausbeute an Ortho- und ebenso an Paratolylsenföl betrug gegen 60 pCt. der theoretischen Menge.

Erstere Verbindung siedete bei 237°, während Girard[2]) 239°, Lachmann[3]) 236° angegeben hat, letztere schmolz bei 26° und ging bei 237—239°[4]) vollständig über.

Mein α- und β-Naphtylsenföl bereitete ich aus den entsprechenden Dinaphtylschwefelharnstoffen durch Salzsäure bei 150—160°.

Die Eigenschaften des β-Naphtylsenföls entsprachen der Beschreibung durch Cosiner[5]). Schmelzpunkt gleichfalls bei 62°.

[1]) Die hier erwähnten Senföldarstellungen sind vor längerer Zeit ausgeführt worden, und war ich daher nicht im Falle, A. W. Hofmann's vortreffliches Verfahren (diese Berichte XV, 985), Senföle aus den Schwefelharnstoffen unter Anwendung von Phosphorsäure zu erlangen, benutzen zu können.

[2]) Girard, Diese Berichte VI, 445.

[3]) Lachmann, Inauguraldissertation, Göttingen 1879, 15.

[4]) A. W. Hofmann, Sdp. 237°. Diese Berichte I, 201. Lachmann, Sdp. 239°. Inauguraldissertation, Göttingen 1879, 26.

[5]) Cosiner, diese Berichte XIV, 61.

Ueber die Eigenschaften der isomeren α-Verbindung, welche zuerst von Hall[1]) durch Destillation des α-Dinaphtylschwefelharnstoffes mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt worden ist, liegen nur wenige Angaben vor, daher folgende Mittheilung:

Das α-Naphtylsenföl krystallisirt besonders schön aus warmem Alkohol in langen, völlig weissen, glänzenden und central gestellten Nadeln. In Benzol und Aether ist es leicht, in Alkohol, namentlich in der Wärme, reichlich löslich, am wenigsten löslich in Petroleumäther. Die mehrfach umkrystallisirte Verbindung schmolz constant bei 58°.

Auch bewies eine Analyse, dass reines Senföl erhalten worden war:

	Gefunden I.	II.	Berechnet
Kohlenstoff	71.26	—	71.35 pCt.
Wasserstoff	3.93	—	3.78 »
Schwefel	—	17.39	17.29 »

Die gemischten Schwefelharnstoffe wurden, nach üblichem Verfahren, durch Zusammenbringen der Senföle und Amine in alkoholischer Lösung, eventuell unter Erwärmen, dargestellt.

Ich benutzte zur Spaltung der Harnstoffe ziemlich concentrirte beziehungsweise 34procentige Salzsäure. Sie veränderten sich beim Kochen am Rückflusskühler mit dieser Säure, wenigstens in der Regel, nur sehr langsam, weshalb im geschlossenen Rohre auf höhere Temperatur erhitzt werden musste. Auf einen Gewichtstheil Schwefelharnstoff habe ich durchweg zwei Gewichtstheile der obigen Säure angewandt.

Ich wende mich zu den einzelnen gemischten Schwefelharnstoffen.

Phenyl-α-naphtylschwefelharnstoff.

Diese Verbindung ist von A. W. Hofmann[2]) aus Phenylsenföl und α-Naphtylamin, von V. Hall[3]) aus α-Naphtylsenföl und Anilin dargestellt worden. Ich bereitete sie nach dem ersten Verfahren. Den Schmelzpunkt, welcher noch nicht mitgetheilt worden ist, fand ich bei 158—159°.

Durch verdünnte Schwefelsäure (1 Theil concentrirte Säure auf 2 Theile Wasser) wurde der Phenyl-α-naphtylschwefelharnstoff bei 130° noch wenig angegriffen, aber wohl durch concentrirte Salzsäure bei 150—160°.

---

[1]) Hall, Phil. Magazine XVII, 304 und Jahresber. d. Chemie 1858, 350.
[2]) Jahresberichte der Chemie 1858, 350.
[3]) V. Hall, Phil. Magazine XVII, 304 und Jahresberichte der Chemie 1858, 350.

Der Röhreninhalt bestand, nach ungefähr dreistündigem Erhitzen auf erwähnte Temperatur aus einer blätterigen, andere Male mehr nadelig krystallinischen Masse, in welcher mitunter asbestartige Fasern eingestreut waren. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich mässiger Druck, und entwich eine Mischung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff.

Die Reaktionsmasse habe ich mit überschüssigem Wasser destillirt. Zunächst gingen ölige Tropfen über, später gemengt mit krystallinischer Substanz und schliesslich nur letztere.

Das zuerst überdestillirte Oel versiedete bei 222° und konnte auch nach den anderen Eigenschaften nur Phenylsenföl sein.

Die krystallinische Substanz habe ich aus warmem Alkohol umkrystallisirt; sie schoss daraus in weissen, glänzenden Nadeln an; ihr Schmelzpunkt lag constant bei 58°, und somit war auch α-Naphtylsenföl entstanden. Der aus diesem Senföl mit Anilin erlangte Schwefelharnstoff zeigte den erwarteten Schmelzpunkt bei 158°.

Die beim Abdestilliren der Senföle im Kolben gebliebene Flüssigkeit wurde von einer unlöslichen festen grauen Substanz abfiltrirt, dann mit überschüssiger Lauge destillirt.

Auch hier ging zunächst vorwiegend Oel, später mehr von einer krystallinischen Verbindung über. Das gesonderte, getrocknete, dann fraktionirt destillirte Oel siedete schliesslich bei 181—182° (uncorrigirt), lieferte auch alle Reaktionen des Anilins, so dass seine Identität mit diesem Körper sicher steht.

Oben erwähnte krystallinische Verbindung krystallisirt aus warmem Petroleumäther in langen, weissen Nadeln und war nach Schmelzpunkt (49—50°), Geruch u. s. w. zweifellos α-Naphtylamin.

Der von Salzsäure nicht gelöste graue Rückstand (siehe oben) war schwefelhaltig. Beim erneuten Erhitzen mit dieser Säure (auf 150—160°) entstanden neue Mengen von Phenylsenföl, α-Naphtylsenföl, Phenylamin und α-Naphtylamin, so dass er im Wesentlichen noch unveränderter Schwefelharnstoff gewesen sein muss.

Hiernach erfährt der Phenyl-α-naphtylschwefelharnstoff durch Salzsäure nicht nur eine, sondern gleichzeitig zwei Spaltungen und zwar so, dass gleichzeitig zwei Senföle und zwei Amine entstehen.

Auf den Nachweis der Senföle ist offenbar am meisten Gewicht zu legen, weil ja das eine von den zwei Aminen eventuell nur secundär, nämlich aus zuvor gebildetem Senföl, durch weitere Zersetzung entstanden sein kann.

Das hier Gesagte gilt natürlich ganz gleich bei Beurtheilung der Spaltungsverhältnisse aller anderen gemischten Schwefelharnstoffe.

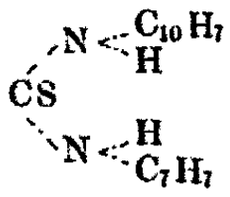
o-Tolyl-*α*-naphtylschwefelharnstoff.

Dieser Harnstoff scheint noch nicht bekannt zu sein.

Wird eine Lösung von *α*-Naphtylsenföl und *o*-Toluidin oder *o*-Tolylsenföl und *α*-Naphtylamin in Alkohol erwärmt, so fällt die *o*-Tolyl-*α*-naphtylverbindung bald als eine weisse, scheinbar körnig krystallinische Substanz zu Boden. Sie löste sich in vielem siedenden Alkohol und schoss daraus beim Erkalten in büschlig gestellten, kurzen, weissen Nadeln wieder an.

Der rohe beziehungsweise noch nicht umkrystallisirte Harnstoff schmolz bei 162°; sein Schmelzpunkt ging beim Umkrystallisiren langsam in die Höhe (Schmelzpunkt der ersten, zweiten und dritten Krystallisation ungefähr 165, 167 und 168°), aber das Schmelzen verzögerte sich mehr und mehr, und scheint daher beim Umkrystallisiren eine langsame Zersetzung stattzufinden.

Uebrigens ändert sich der Schmelzpunkt der *o*-Tolyl-*α*-naphtylverbindung sicher um Vieles auffallender wie ihre Zusammensetzung. In der That lieferte die Analyse eines bei 167° schmelzenden Präparats noch so gut wie völlig die für den normalen Harnstoff



erforderten Werthe.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	73.93	73.67	—	73.97 pCt.
Wasserstoff	5.93	5.34	—	5.47 »
Schwefel	—	—	11.20	10.96 »

Der *o*-Tolyl-*α*-naphtylschwefelharnstoff wurde mit Salzsäure, behufs Spaltung, drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Im Versuchsrohr fanden sich ausser blos krystallinischer Substanz deutliche weisse Nadeln. Das Rohr öffnete sich unter geringem Druck; hierbei trat ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff auf.

Im Weiteren verfuhr ich wie bei der Verarbeitung des Spaltungsproduktes vom Phenyl-*α*-naphtylschwefelharnstoff.

Wiederum fanden sich zwei Senföle und zwei Amine — nämlich *α*-Tolyl- und *α*-Naphtylsenföl, dann o-Toluidin und α-Naphtylamin.

α-Naphtylsenföl (Schmp. 58°) habe ich in grosser, das Tolylsenföl nur in geringer Menge erhalten.

p-Tolyl-*α*-naphtylschwefelharnstoff.

Auch über diesen Harnstoff liegen noch keine Angaben vor.

Ich erhielt ihn beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von *p*-Tolylsenföl und *α*-Naphtylamin. Der Harnstoff schied sich bald als

eine weisse, krystallinische Masse aus und wurde durch Umkrystallisiren aus vielem siedenden Weingeist in weissen, feinen Nädelchen völlig rein erhalten. Schmelzpunkt constant 168°.

Eine Analyse bestätigte, dass die Verbindung: $C_{18}H_{16}N_2S$ entstanden war.

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet
Kohlenstoff	73.51	—	73·97 pCt.
Wasserstoff	5.85	—	5.47 »
Schwefel	—	11.03	10.96 »

Spaltung des *p*-Tolyl-*α*-naphtylschwefelharnstoffs in der üblichen Weise ausgeführt.

Die Reaktionsmasse bildete theils weisse, theils hellgelbe Nadeln; sie roch nach Schwefelwasserstoff und zugleich sehr deutlich nach Anisöl.

Bei der Destillation dieser Masse mit Wasser ging vorerst ein nur langsam, später in grösserer Menge ein rascher erstarrendes Oel über. Erstere stark nach Anisöl duftende Substanz schmolz bei 26—27°, sie bildete mit *p*-Toluidin eine schwer lösliche Verbindung, welche erst bei 175° flüssig wurde. — Der Schmelzpunkt des *p*-Tolylsenföls liegt bei 26°, derjenige des Diparatolylschwefelharnstoffs [1]) bei 175° nach meinem Befund, so dass sicher *p*-Tolylsenföl entstanden war.

Die in grösserer Menge überdestillirte Verbindung liess sich aus Weingeist leicht krystallisiren und wurde am Schmelzpunkt sowie an den anderen Eigenschaften als das *α*-Naphtylsenföl erkannt.

Weiter habe ich ermittelt (Verfahren aus Früherem ersichtlich), dass bei der Spaltung des *p*-Tolyl-*α*-naphtylschwefelharnstoffs auch *p*-Toluidin und *α*-Naphtylamin entstehen.

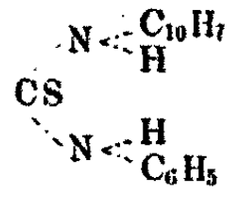
Phenyl-*β*-naphtylschwefelharnstoff.

Darstellung nach üblichem Verfahren aus Phenylsenföl und *β*-Naphtylamin. Blätterig krystallinische Ausscheidung.

Der Harnstoff löste sich erst in vielem siedenden Alkohol und schoss daraus in weissen, silberglänzenden Blättchen an. — Schmelzpunkt a) der nicht umkrystallisirten, b) der einmal umkrystallisirten Verbindung 155—156° und 157°. Beim wiederholten Umkrystallisiren erhöhte sich der Schmelzgrad, wurde aber weniger constant und findet wahrscheinlich eine langsame Zersetzung statt.

[1]) Weith und Landolt, diese Berichte VIII, 719; Schmp. 173°. Lachmann, Inauguraldissertation, Göttingen 1879, 25; Schmp. 178°.

Die Analyse des bei 157° schmelzenden Präparats gab zur Formel



stimmende Werthe.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	73.53	73.38 pCt.
Wasserstoff	5.17	5.03 »

Während 1½ Stunden mit Salzsäure auf 130—150° erhitzter Harnstoff war zum Theil in schöne Krystallblätter übergegangen, zum Theil aber noch unverändert.

Die Destillation mit Wasserdämpfen lieferte ölige Theile, später weisse, krystallinische Substanz.

Das Oel siedete nach mehrfacher fraktionirter Destillation gegen 220°; mit *p*-Toluidin bildet es eine bei 137° schmelzende Verbindung, während Staats[1]) für den Phenyl-*p*-tolylschwefelharnstoff 136—137° angiebt. Also war Phenylsenföl entstanden.

Zuvor erwähnte krystallinische Substanz schoss aus Alkohol in central gestellten, weissen Nadeln an, welche bei 63° schmolzen und auch sonst die Eigenschaften des von Cosiner beschriebenen (und gleichfalls von mir aus β-Dinaphtylschwefelharnstoff dargestellten) β-Naphtylsenföls zeigten, so dass sicher dieser Körper vorlag.

Die saure Lösung, welche beim Abdestilliren der Senföle mit Wasserdampf zurückgeblieben war, lieferte, als sie mit überschüssiger Lauge destillirt wurde, Anilin (Sdp. 182°; Reaktion mit Chlorwasser) plus β-Naphtylamin (Schmp. der silberglänzenden Blättchen bei 112°).

Wie beiläufig erwähnt sei, können diese Basen sehr bequem durch überschüssige starke Salzsäure getrennt werden, weil ja das β-Naphtylamin (resp. seine Salzsäureverbindung) in solcher Säure nur wenig sich löst.

o-Tolyl-β-naphtylschwefelharnstoff.

Bereitet aus *o*-Tolylsenföl und β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung. Weisse krystallinische Ausscheidung.

Der so erhaltene Harnstoff schmolz sehr unregelmässig bei 165 bis 174°. Wiederholt aus vielem siedenden Alkohol umkrystallisirt, nahm er einen höheren Schmelzpunkt an, schmolz jedoch zuletzt völlig constant bei 193—194°.

Die Analyse von derartiger Verbindung ergab zur Formel $C_{18}H_{16}N_2S$ passende Werthe (siehe weiter unten).

---

[1]) Staats, diese Berichte XIII, 135.

Uebrigens hatten andere Präparate, obschon von viel niedrigerem Schmelzpunkt doch ungefähr die gleiche Zasammensetzung.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Kohlenstoff	73.84	73.58	73.97 pCt.
Wasserstoff	5.77	5.76	5.47 »

Bei der Spaltung des Harnstoffs durch Salzsäure (zweistündiges Erhitzen auf 150°) entstand eine theils aus Blättern, theils aus Nadeln gebildete Masse. Sie wurde in der üblichen Weise verarbeitet. Dabei erhielt ich *o*-Tolylsenföl (Siedepunkt 235—237°, angegeben 237°), *β*-Naphtylsenföl (Schmelzpunkt 62—63°), andererseits *o*-Toluidin und *β*-Naphtylamin.

p-Tolyl-*β*-naphtylschwefelharnstoff

schied sich aus einer alkoholischen Lösung von *p*-Tolylsenföl und *β*-Naphtylamin beim Erwärmen als weisse, blätterig krystallinische Masse ab. Sie schmolz bei 163—164°.

Eine Verbrennung bestätigte, dass der erwartete Schwefelharnstoff, $C_{18}H_{16}N_2S$, sich gebildet hatte.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	73.62	73.97 pCt.
Wasserstoff	5.71	5.47 »

Die Spaltung des Schwefelharnstoffs durch Salzsäure lieferte reichliche Mengen von *p*-Tolylsenföl (Anisgeruch, Schmelzpunkt 26°), *β*-Naphtylsenföl (Schmelzpunkt 62—63°), ferner *p*-Toluidin und *β*-Naphtylamin.

Wie alle bisher besprochenen gemischten Schwefelharnstoffe, wird also auch der *p*-Tolyl-*β*-naphtylschwefelharstoff so zersetzt, dass je zwei Senföle und zwei Amine sich bilden.

Unter solchen Umständen musste es auffallen, dass bei der Spaltung von Phenyl-*o*-tolyl- und Phenyl-*p*-tolylschwefelharnstoff durch Salzsäure am Rückflusskühler, nach Angabe von Girard, jeweilen nur ein Senföl, nämlich *o*-Tolylsenföl resp. Phenylsenföl, zu entstehen scheint.

Zunächst kann ich bestätigen, dass der

Phenyl-*o*-tolylschwefelharnstoff

durch concentrirte Salzsäure schon beim Kochen unter Rückfluss leicht zersetzt wird. Der Siedepunkt des dabei erhaltenen Oels war jedoch keineswegs constant, sondern verzog sich von 223 bis etwa 235°.

Eine genügende Trennung von Phenyl- und *o*-Tolylsenföl möchte manche Schwierigkeit haben. Wohl am sichersten musste der Nachweis von ersterem gelingen, wenn es zunächst in das so gut charak-

terisirte Anilin übergeführt wurde. Deshalb habe ich die zwischen 223—226° aufgefangene Oelfraktion durch Salzsäure bei hoher Temperatur (200—210°) zersetzt, dann mit überschüssiger Lauge destillirt, wobei basisches Oel überging, das in der Hauptsache zwischen 186 bis 188° versiedete, auch sonst an Anilin erinnerte, so mit Chlorwasser die charakteristische Farbenreaktion lieferte. Durch Essigsäureanhydrid entstand eine Masse, welche aus warmem Wasser theils in feinen Nadeln (*o*-Acettoluid), theils in farblosen dünnen Tafeln anschoss. Letztere schmolzen genau so wie das Acetanilid bei 112 bis 113°, und ist derart einmal die Gegenwart dieses Körpers bewiesen, weiter aber, dass bei der Spaltung des Phenyl-*o*-tolylschwefelharnstoffs ausser *o*-Tolylsenföl auch Phenylsenföl entsteht.

Wie der oben genannte Harnstoff, wird durch siedende Salzsäure auch der

Phenyl-*p*-tolylschwefelharnstoff

leicht zersetzt.

Das bei der Reaktion erhaltene Oel ging von 223 bis etwa 240° über — also ungefähr vom Kochpunkte des Phenylsenföls bis zu demjenigen des *p*-Tolylsenföls. In der That roch die letzte Fraktion des Destillats nach Anisöl; auch erstarrte sie im Eisschrank zu einer krystallinischen Masse, welche im Eisschrank, auf Fliespapier gelegt, später abgepresst, umgeschmolzen, wieder abgepresst und so von allem anhängenden überflüssigem Senföle befreit wurde. Derart gereinigtes Präparat schmolz bei 26° und war auch sonst von anderem *p*-Tolylsenföl nicht zu unterscheiden.

Die bei der Zersetzung des Phenyl-*p*-tolylschwefelharnstoffes entstandene saure Lösung enthielt, wie unter Bereitung der Acetylverbindungen erkannt wurde, Anilin wie *p*-Toluidin.

Hiernach stimmen die Spaltungsverhältnisse des Phenyl-*o*-tolyl- und Phenyl-*p*-tolylschwefelharnstoffes durchaus überein mit denen der früher besprochenen Schwefelharnstoffe.

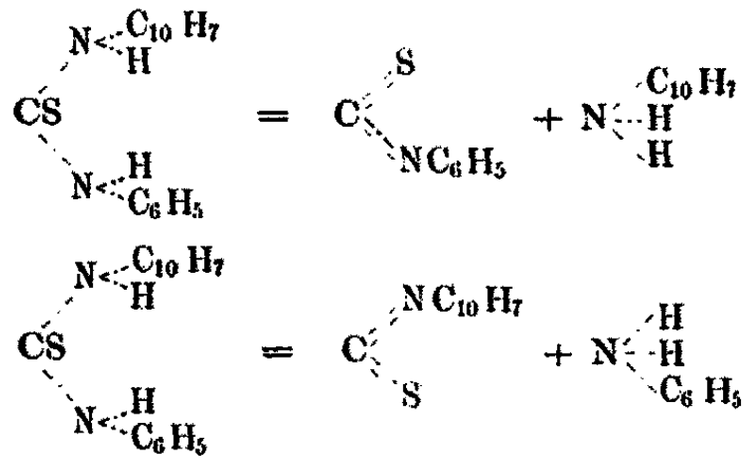
Zusammenfassung.

Aromatische gemischte Schwefelharnstoffe erfahren beim Erhitzen mit Säuren (Salzsäure), soweit bisherige Erfahrung zeigt, zwei neben einander verlaufende verschiedene Spaltungen, und zwar so, dass aus jedem Harnstoff je zwei Senföle und zwei Amine entstehen.

Derart verhalten sich wenigstens der α- und β-Naphtylphenyl = α- und β-Naphtyl-*o*-tolyl, sowie α- und β-Naphtyl-*p*-tolylschwefelharnstoff, ferner der *o*- und *p*-Tolylphenylschwefelharnstoff.

Die bei der Spaltung der eben genannten Schwefelharnstoffe auftretenden Produkte sind ohne weiteres zu ersehen — und ergeben

sich; z. B. für den α-Naphtylphenylschwefelharnstoff: Phenylsenföl, α-Naphtylsenföl, Anilin und α-Naphtylamin, nämlich im Sinne der Gleichungen:



Ob die an den hier erwähnten aromatischen, gemischten Schwefelharnstoffen beobachtete Art der Spaltung ganz allgemein für solche Harnstoffe gilt, kann natürlich nicht a priori, sondern nur durch ausgedehnte, weitere Versuche entschieden werden.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. v. Merz.

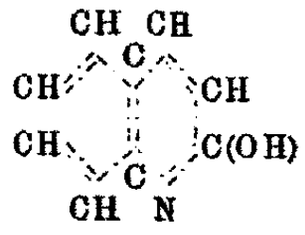
---

286. Paul Friedländer und Arthur Weinberg: Ueber das Carbostyril. III.

[Aus dem chem. Laborator. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 17. Juni.)

In einer früheren Mittheilung wurde die Ansicht ausgesprochen, dass das Carbostyril die Atomgruppirung C(OH) = N enthalte, mithin als wahres Oxychinolin von der Formel



zu betrachten sei. Einen wesentlichen Grund zur Aenderung der bisherigen Formel bildete die bereits beschriebene Bildung von Aethylcarbostyril aus Monochlorchinolin und Natriumäthylat einerseits, andrerseits aus Carbostyrilnatrium und Jodäthyl. Während erstere Reaktion glatt und quantitativ bei niederer Temperatur verläuft, erhielten wir bei Einwirkung von Jodäthyl auf Carbostyril stets eine gewisse Menge eines mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, dicken Oels

von hohem Siedepunkt, das nach einer Analyse seines Platinsalzes die Zusammensetzung eines Aethylcarbostyrils besitzt und vielleicht ein Polymeres desselben vorstellt (gef. Pt 25.7, ber. 25.5 pCt.). Ohne Nebenprodukte und quantitativ bildet sich Aethylcarbostyril dagegen bei Einwirkung von Jodäthyl in Alkohol auf Carbostyrilsilber bei 70 bis 80°. Letzteres Salz erhielten wir als weissen Krystallniederschlag auf Zusatz von Ammoniak zu einer mit Silbernitrat versetzten heissen wässrigen Lösung von Carbostyril. Es löst sich leicht in überschüssigem Ammoniak und krystallisirt daraus in feinen, weissen Nadeln von der Zusammensetzung C_9H_6NOAg.

	Berechnet	Gefunden
Ag	42.86	43.01 pCt.

In beiden Fällen verläuft daher die Bildung von Aethylcarbostyril glatt und bei einer Temperatur, welche eine Umlagerung im Molekül unwahrscheinlich macht.

Nimmt man an, dass bei der Bildung von Carbostyril aus Amidozimmtsäure der Wasseraustritt durch direkte Vereinigung des Ketonsauerstoffs der Carboxylgruppe mit den beiden Wasserstoffatomen der Amidogruppe zu Stande kommt, so konnte unter denselben Bedingungen Aethylcarbostyril aus Amidozimmtsäureäther entstehen. Dagegen war bei Annahme einer Imidogruppe im Carbostyril die Bildung dieses Körpers aus Aethylamidozimmtsäure zu erwarten. Die hierhin zielenden Versuche ergaben kein Resultat, weil die Anhydridbildung entweder gar nicht oder unter Bedingungen eintrat, die eine gleichzeitige Abspaltung der Aethylgruppe bewirkten.

Orthoamidozimmtsäureäther.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Nitrozimmtsäureäther in alkoholischer Lösung heiss mit Zinn und Salzsäure behandelt, bis nach Beendigung der sehr lebhaften Reaktion auf Wasserzusatz keine Trübung entsteht. Nach Entfernung des Zinnes durch Schwefelwasserstoff fällt auf Zusatz von essigsaurem Natron der Amidoäther in hellgelben Nadeln. Die Reduktion verläuft bei Verarbeitung nicht zu grosser Mengen (10—20 g) quantitativ und eignet sich, da der Aether durch alkoholisches Kali bei gelindem Erwärmen glatt verseift wird, zur Darstellung von Orthoamidozimmtsäure. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	69.11	69.00 pCt.
H	6.81	6.99 »

Orthoamidozimmtsäureäthyläther ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich mit gelber Farbe und intensiv gelbgrüner Fluorescenz. Er krystallisirt in hellgelben Nadeln aus verdünntem Alkohol, schmilzt bei 77—78° und destillirt unzersetzt. Mit Mineral-

säuren bildet or leicht lösliche, farblose Salze. Die Salzsäureverbindung ist in überschüssiger Salzsäure schwer löslich und krystallisirt in weissen Nadeln. Ihre neutrale, farblose Lösung färbt sich beim Erwärmen durch partielle Dissociation gelb und wird beim Erkalten wieder farblos. Essigsaures Natron fällt daraus den freien Amidoäther in feinen, hellgelben Nädelchen. Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 120° führt den Aether glatt in Carbostyril über. Essigsäureanhydrid verwandelt ihn bei gelindem Erwärmen in eine Acetylverbindung, welche aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 137° krystallisirt und beim Erhitzen unzersetzt destillirt.

Ganz anders verläuft die Reduktion des Nitroäthers bei Einwirkung saurer Reduktionsmittel, wie Zinkstaub und Salzsäure in der Kälte. Während in der Hitze zuerst die Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt und der Zimmtsäurerest nicht weiter angegriffen wird, findet bei Einwirkung in der Kälte zuerst Reduktion der ungesättigten Seitenkette statt und die hierauf entstehende Orthoamidohydrozimmtsäure geht spontan in ihr inneres Anhydrid, in Hydrocarbostyril über. Dieselbe Verbindung wurde schon früher von Professor Baeyer bei der Reduktion der Nitrophenylpropiolsäure unter ähnlichen Bedingungen beobachtet. Zur Darstellung sättigt man eine alkoholische Lösung von Orthonitrozimmtsäureäther mit Salzsäure und fügt unter Vermeidung jeder Erwärmung Zinkstaub bis zur lebhaften Wasserstoffentwickelung hinzu. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus der abfiltrirten Lösung Hydrocarbostyril in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 163°. Die Reaktion verläuft glatt und empfiehlt sich der früheren Methode aus Hydrozimmtsäure gegenüber zur Darstellung von Hydrocarbostyril.

Aethylamidozimmtsäure.

Die Aethylirung der Amidozimmtsäure wurde bereits von E. Fischer[1]) nach der Griess'schen Methode[2]) mittelst Jodäthyl und Kali ausgeführt. Bei Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse erhält man vorzugsweise Monoäthylamidozimmtsäure, welche leicht durch Ueberführung in die Nitrosoverbindung (deren Schmp. wir bei 154° fanden) von beigemengter Amidozimmtsäure getrennt wird. Gelindes Erwärmen mit Zinnchlorür regenerirt Aethylamidozimmtsäure, welche aus der farblosen, salzsauren Lösung durch essigsaures Natron in hellgelben Nädelchen vom Schmp. 125° ausfällt und in ihrem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit Amidozimmtsäure zeigt. Es ist uns nicht gelungen, aus ihr durch Wasserabspaltung ein inneres Anhydrid von den Eigenschaften des Aethylcarbostyrils zu erhalten.

[1]) Diese Berichte XIV, 481.
[2]) ibid. V, 1038.

Reduktion des Aethylcarbostyrils.

Sauren Reduktionsmitteln gegenüber ist das Aethylcarbostyril von auffallender Beständigkeit. Zinn und Salzsäure greifen es auch bei längerem Kochen nicht an und beim Erkalten krystallisirt eine Verbindung von unverändertem salzsaurem Aethylcarbostyril mit Zinnchlorür in weissen Nadeln aus. Dagegen wird es von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung leicht reducirt. Während sich in der Kälte hauptsächlich ein festes, schon beschriebenes Condensationsprodukt, Dihydroäthylcarbostyril, bildet, entstehen beim Kochen ausserdem noch zwei flüssige Produkte, die sich durch Destillation mit Wasserdampf von einander trennen lassen. Das flüchtige stellt ein leicht bewegliches Oel vom Geruch des Aethylcarbostyrils dar, das sich aber von diesem durch seine leichte Zersetzbarkeit scharf unterscheidet. Es löst sich in der Kälte klar in verdünnten Mineralsäuren, aber schon nach wenigen Augenblicken erstarrt die Lösung zu einem Brei feiner, weisser Nadeln von Hydrocarbostyril, Schmp. 163°.

Auch beim Stehen mit Wasser tritt dieselbe Umwandlung ein. Die Verbindung ist demnach als der Aethyläther des Hydrocarbostyrils aufzufassen.

Das neben festem Dihydroäthylcarbostyril beim Destilliren zurückbleibende Oel wird durch Erwärmen mit Mineralsäuren nicht verändert und giebt in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Es enthält eine Imidogruppe, da es mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung liefert, und stellt vielleicht das gesuchte Tetrahydroäthylcarbostyril vor. Die geringe Menge, in der es sich bildet, hat bisher eine nähere Untersuchung verhindert.

Brom und Chlorderivate des Carbostyrils.

Brom in Dampfform wirkt auf Aethylcarbostyril schon in der Kälte ein. Der Aether wird fest, dann durch weitere Aufnahme von Brom wieder flüssig. Es bilden sich hierbei zunächst in Aether schwer lösliche Bromadditionsprodukte, die aber, langsam schon beim Stehen an der Luft, sofort bei Einwirkung von schwefliger Säure, Aceton oder beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zersetzt werden. Neben öligen, nach Bromoform und unangegriffenem Aethylcarbostyril riechenden Produkten entstehen hierbei in geringerer Menge weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 93°, welche schwach basische Eigenschaften besitzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Zusammensstzung eines Monobrommethylcarbostyrils stimmen, so dass bei der Einwirkung von Brom auch die Aethylgruppe angegriffen zu werden scheint.

	Berechnet		Gefunden		
C	50.4	—	50.2	50.18	pCt.
H	3.4	—	4.1	3.9	»
Br	33.6	33.65	—	—	»

In der That erhielten wir denselben Körper bei analoger Behandlung des Methylcarbostyrils in grösserer Menge. (Schmp. 93°. Gefunden Br 32.9, berechnet 33.6 pCt.) Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr entsteht unter Abspaltung von Chlormethyl ein Bromcarbostyril vom Schmelzpunkt 266—267°.

Aehnlich wirkt Brom in Dampfform auch auf trockenes Carbostyril. Es entstehen gleichzeitig Additions- und Substitutionsprodukte, welche durch Krystallisation schwer von einander zu trennen sind und nicht näher untersucht wurden. Bei Einwirkung von wässerigem Brom auf Carbostyril in der Wärme bilden sich Substitutionsprodukte, die in ihren Eigenschaften vollkommene Analogie mit Carbostyril besitzen und sich von diesem nur durch schwerere Löslichkeit unterscheiden. Nach einigen Brombestimmungen bilden sich hierbei Mono- und Dibromcarbostyrile. (Berechnet für C_9H_6NOBr 36.0 pCt. Brom, für $C_9H_5NOBr_2$ 52.8 pCt. Brom, gefunden 42.8, 46.07 pCt.) Leichter zu trennen sind die entsprechenden Chlorsubstitutionsprodukte. So erhielten wir ein Dichlorcarbostyril durch Kochen einer Lösung von Carbostyril in Eisessig und Salzsäure mit überschüssigem chlorsaurem Kali. Es krystallisirt aus Eisessig in schwer löslichen, feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 249° und besitzt die Zusammensetzung $C_9H_5Cl_2NO$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	33.2	33.4, 33.8 pCt.

Erhitzen mit Phosphorpentachlorid führt die Verbindung in Trichlorchinolin über, das mit Wasserdämpfen nur schwierig flüchtig ist. Aus Alkohol krystallisirt es in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 160.5. Es besitzt nur schwach basische Eigenschaften, löst sich in concentrirter Salzsäure, wird aber durch Wasser wieder ausgefällt.

	Berechnet für $C_9H_4Cl_3N$	Gefunden
C	45.81	45.92 pCt.

287. Heinrich Goldschmidt: Notiz zur Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Vor Kurzem theilte ich mit, dass Isobutylalkohol beim Erhitzen mit Benzol und Chlorzink neben andern Produkten Isobutylbenzol erzeugt nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + C_4H_{10}O = H_2O + C_6H_5\cdots C_4H_9.$$

Bei weiteren Versuchen, welche bezweckten, die günstigsten Bedingungen für die Bildung des Butylbenzols zu ermitteln, habe ich gefunden, dass dieser Körper in relativ erheblicher Menge erhalten

wird, wenn die Mischung der Ingredienzen möglichst rasch auf circa 300° erhitzt wird, dass dagegen bei vorsichtigem Anwärmen und langsamer Steigerung der Temperatur die Mengen an gebildetem Butylbenzol bedeutend geringer werden. Es gelang zwar in keinem Fall, die Bildung desselben ganz zu verhindern, denn jedesmal lieferte die Fraktion 160—175° bei der Oxydation Benzoësäure, allein die Menge derselben war im Vergleich mit der beim brüsken Erhitzen gewonnenen sehr gering. Bei diesen Versuchen zeigte sich nun aber die Fraktion 160—175° keineswegs in demselben Maasse verringert, als die Menge der daraus durch Oxydation entstehenden Benzoësäure. Es war daher anzunehmen, dass beim langsamen Erhitzen neben den in geringer Menge gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffen noch Körper entstehen, die bei der Oxydation keine Benzoësäure liefern. Diese Ansicht wurde auch dadurch bestätigt, dass jene Produkte, oxydirt, neben wenig Benzoësäure ziemlich reichlich ölige Fettsäuren gaben, welche einen intensiven, an Capronsäure erinnernden Geruch besassen.

Letzterer Umstand schien mir die Erklärung für das verschiedene Verhalten beim langsamen und beim brüsken Erhitzen zu geben; es war anzunehmen, dass bei Temperaturen, die etwas niedriger sind, als die zur Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe erforderlichen, der Butylalkohol allein ohne Mitwirkung des Benzols Condensationsprodukte von ähnlichem Siedepunkt wie Butylbenzol erzeuge, welche bei der Oxydation Fettsäuren geben, und dass diese Condensationsprodukte in um so reichlicherer Menge auftreten, je länger die Mischung bei diesen Temperaturen verharrt, die nur zur Condensation des Butylalkohols, nicht aber zur Einwirkung desselben auf Benzol ausreichend sind; d. h. also, je langsamer das Anwärmen der Mischung vorgenommen wird.

Dass Butylalkohol und Chlorzink mit einander reagiren, hat schon Nevolé (diese Berichte VIII, 835) gezeigt. Ich liess Butylalkohol und Chlorzink mehrere Stunden lang bei 220° auf einander einwirken und erhielt in der That aus dem Einwirkungsprodukt eine wenn auch nur kleine Fraktion von 160—175°. Diese Fraktion lieferte beim Oxydiren natürlich keine Benzoësäure, sondern reichliche Mengen von Fettsäuren. Ich glaube, dass hierdurch die Verschiedenheit im Verlaufe der Reaktion beim langsamen und beim brüsken Erhitzen in befriedigender Weise aufgeklärt ist.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

288. C. Liebermann und A. Hagen: Ueber die Bildung der Alkyläther der Naphtole und des Anthrols.

(Eingegangen am 16. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Vor Kurzem hatten der Eine von uns und Bollert Gelegenheit, die stufenweis verschiedene Leichtigkeit hervorzuheben, mit welcher α-Naphtol, β-Naphtol und Anthrol ihr Hydroxyl gegen Amid vertauschen. Auf den entsprechenden Unterschied zwischen Phenol und Naphtol ist bereits früher von Merz und Weith [1]) hingedeutet worden, und Graebe [2]) und Nietzki [3]) haben in gleicher Weise gezeigt, der Erstere, wie leicht im Gegensatz zum Phenol die Naphtole in Dinaphtyläther übergehen, der Letztere, dass β-Naphtol mit Leichtigkeit eine Naphtylschwefelsäure zu bilden im Stande ist, während Phenol bekanntlich sich in dieser Hinsicht anders verhält. Eine ähnliche Abweichung vom Phenol haben wir jetzt im Verhalten der Naphtole und des Anthrols gegen eine Mischung von Salzsäure und Alkohol aufgefunden.

Anthroläthyläther. Kocht man eine concentrirte alkoholische Anthrollösung mit ihrem halben Volumen 20procentiger Salzsäure einige Stunden am aufsteigenden Kühler, so scheidet sich alsbald freiwillig, namentlich beim Erkalten, ein Theil des Umwandlungsproduktes in krystallinischen, fast farblosen Flocken aus, der Rest kann durch weiteres Abdestilliren des Alkohols gewonnen werden. Diese Substanz unterscheidet sich vom Anthrol leicht durch die ihr fehlende Löslichkeit in Alkali. Um sie von einem kleinen Rest unangegriffenen Anthrols zu befreien, kocht man sie daher mit etwas verdünnter Natronlauge so lange aus, bis diese farblos abläuft. Der rückständige Anthroläther wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Der Anthroläther erwies sich als identisch mit dem auf anderen Wege von dem Einen [4]) von uns und Hörmann früher dargestellten. Vollkommen gereinigt schmolz er einige Grade höher als damals angegeben, nämlich bei 145—146° (139—140° L. u. H.). Besonders leicht ist er an der früher beschriebenen charakteristischen Nitroverbindung erkennbar.

Die Ausbeute an Anthroläther ist fast quantitativ.

Anthrolmethyläther, $C_{14}H_9 . OCH_3$. Mit Methylalkohol verlaufen die Erscheinungen ganz ebenso. Der Anthrolmethyläther schmilzt bei 175—178°. Wie der Aethyläther, ist er geruchlos, und zersetzt sich selbst beim Kochen mit alkoholischem Kali nur sehr langsam.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1301.
[2]) Diese Berichte XIII, 1849.
[3]) Diese Berichte XV, 305.
[4]) Diese Berichte XII, 589.

Beim Erhitzen mit 10procentiger Salzsäure auf 150° spaltet er sich zum Theil zu Anthrol, wobei aber die Hauptmenge verkohlt.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_9OCH_3$
C	86.61	86.54 pCt.
H	5.97	5.76 »

Derselbe Aether bildet sich, wenn Jodmethyl auf eine alkalische Lösung von Anthrol einwirkt.

α- und β-Naphtoläthyläther. Diese Aether entstehen bereits ebenfalls unter den für Anthroläther beschriebenen Bedingungen im offenen Gefäss, doch wird so nur ein verhältnissmässig kleiner Theil der Naphtole umgewandelt. Bessere Ausbeuten erhält man, sobald man die Temperatur des Processes steigert. Zu diesem Zwecke wurde 1 Gewichtstheil Naphtol mit 3 Gewichtstheilen Alkohol und 1 Gewichtstheil reiner Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt. Nach 3stündigem Erhitzen gab α-Naphtol 8—10 pCt. α-Naphtoläthyläther, β-Naphtol dagegen 28 pCt. der entsprechenden β-Verbindung. Bei 7stündigem Erhitzen stieg die Ausbeute an α-Aether auf 45 pCt., an β-Aether auf 60 pCt. β-Naphtol ätherificirt sich also leichter als α-Naphtol. Die Trennung der Aether von dem unveränderten Naphtol liess sich auch hier leicht durch Alkalilauge bewerkstelligen.

Beide Aether zeigten die früher von Schäffer[1]) für dieselben ermittelten Eigenschaften. Der flüssige α-Aether siedete bei 270° (uncorr., Schäffer 272° uncorr.), der schön krystallisirende β-Aether schmolz bei 33° und siedete bei 274—275° (uncorr.). Die Analyse des β-Aethers ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7OC_2H_5$
C	83.55	83.72 pCt.
H	7.18	6.98 »

Aus Naphtalindisulfosäure dargestelltes, noch nicht ganz einheitliches Dioxynaphtalin ätherificirte sich gleichfalls und gab bei vierstündigem Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure auf 150° 15—20 pCt. an Diäthyläther.

Der Diäthyläther des Dioxynaphtalins, $C_{10}H_6(OC_2H_5)_2$, krystallisirt aus Alkohol in schönen, perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 104°.

	Gefunden	Berechnet
C	77.75	77.77 pCt.
H	7.39	7.40 »

Beim Phenol tritt, wie wir uns überzeugt haben, die Aetherifikation beim Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol weder bei 150°,

[1]) Annalen der Chemie Bd. 152, 287.

noch selbst bei 200° ein. Es liegt hier also bezüglich der Aetherifikationsfähigkeit eine ausgesprochen ansteigende Reihe vom Phenol durch α- und β-Naphtol[1]) zum Anthrol vor.

Um zu erfahren, ob die Benzolhydroxyle durch den Eintritt kohlenstoffhaltiger Seitenketten oder Hydroxylgruppen in den Benzolkern die Fähigkeit der Aetherifikation erlangen, hat Hr. Rischofski auf unsere Veranlassung die Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Phenol, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallussäure bei 150° bis 200° studirt. In allen Fällen wurden die ursprünglichen Verbindungen zurückerhalten, die gesuchten Aether bilden sich hierbei also nicht. Ebensowenig ging o-Nitrophenol in den Aether über. Auch die hydroxylirten Anthrachinone zeigen die direkte Aetherificirbarkeit der entsprechenden Anthracenderivate nicht mehr, wenigstens blieb Monoxyanthrachinon beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure unverändert.

Bei Gelegenheit der Neudarstellung des Anthroläthers haben wir auch von Neuem versucht, das früher beschriebene, aber bisher nicht genügend aufgeklärte Nitroprodukt, welches sich bei Zusatz von starker Salpetersäure zu einer kalten, concentrirten Lösung des Aethers in Eisessig bildet, genauer zu erforschen. Es fiel auch diesmal in schönen, in Eisessig schwer löslichen Nadeln.

Einmal aus Eisessig umkrystallisirt, ist die Substanz rein. Sie zeigt hierbei in hohem Grade die Eigenthümlichkeit, welcher man in der Anthracengruppe öfter begegnet, bei wiederholten Umkrystallisiren ganz unlöslich zu werden. Ein zweites, bisher nicht näher untersuchtes Produkt geht dabei in die Mutterlaugen. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich erstere Substanz nicht, beim Erwärmen geht sie mit charakteristischer, prächtiger Kirschfarbe in Lösung. Zu unserem Erstaunen fanden wir bei der Analyse eine beträchtliche Abweichung im Kohlenstoffgehalt gegen die früheren Bestimmungen, ohne dass wir indess im Stande wären, die Ursache dieses abweichenden Befundes anzugeben. Damals wie heute trug die schön krystallisirte Verbindung alle Anzeichen einer reinen Substanz. Wir sind zur Annahme geneigt, dass die früher analysirte Substanz noch aus mehreren sehr ähnlichen Nitroverbindungen bestand. Unsere neuen Analysen stimmen ziemlich gut auf die Formel $C_{14}H_7(NO_2)_2OC_2H_5$, eines Binitroanthroläthyläthers.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_5$
C	61.84	61.54 pCt.
H	4.58	3.85 »
N	8.51	8.97 »

[1]) Hierzu vergleiche auch die Bildung von Naphtoläthyläther bei Nietzki diese Berichte XV, 306.

Der Methyläther bildet eine der vorigen genau gleichende Nitroverbindung, welche auch die Reaktion gegen warme concentrirte Schwefelsäure in gleicher Weise zeigt. Die Analysen dieser Verbindung stimmen nahezu zu der Formel $C_{15}H_{10}N_2O_5$, die einem Dinitroanthrolmethyläther angehören könnte.

	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_5$
C	60.36	60.65	60.40 pCt.
H	4.10	3.86	3.36 »
N	8.55	8.63	9.30 »

Der Stickstoffgehalt ist wohl in Folge der Schwerverbrennlichkeit der Substanz etwas zu niedrig gefunden worden.

Ob indessen den beiden vorstehend beschriebenen Verbindungen die einfache Constitution, Dinitroprodukte der Anthroläther zu sein, zukommt, welche ihre Analyse vermuthen lässt, müssen wir der Entscheidung durch die demnächstige weitere Untersuchung vorbehalten.

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

289. Albert Zander: Notiz über das specifische Volumen von Flüssigkeiten.

(Eingegangen am 17. Juni.)

In dem mir soeben zugehenden Heft 9 dieser Berichte theilt Robert Schiff[1]) einige Thatsachen mit, welche verschiedene Beobachtungen bestätigen, die ich bereits vor Kurzem in meiner Dissertation, »Beiträge zur Kenntniss des specifischen Volumens flüssiger organischer Verbindungen[2])« veröffentlicht habe.

Ich habe die specifische Volumina verschiedener entsprechend zusammengesetzten Propyl-, Isopropyl- und Allylverbindungen untersucht. Wie Schiff habe ich gefunden, dass viele derselben, und zwar zuweilen erheblich von den nach Kopp's Regel berechneten Werthen abweichen, deshalb nur die einzelnen Gruppen untereinander verglichen. Durch die Untersuchung der specifischen Volumina von Propylalkohol, -äther, -chlorid, -bromid, -jodid, Dipropyl, Dipropylanilin und Tripropylamin, sowie derjenigen der entsprechend zusammengesetzten Allylverbindungen fand ich, dass die Differenz zwischen dem specifischen Volumen einer Normalpropylverbindung und dem der entsprechenden Allylverbindung für jedes im Molekül enthaltene Propyl- resp. Allyl-

[1]) Seite 1270.

[2]) Königsberg i. Pr. 1882.

radikal = 5.9 bis 8.9 im Mittel der verschiedenen Beobachtungen = 7.2 ist. Sie ist also um 3.8 Einheiten kleiner als sie sein sollte, wenn man mit Kopp das specifische Volumen eines Wasserstoffatoms = 5.5 setzt, oder um 4 Einheiten, wenn man dasselbe mit Schiff = 5.6 setzt. Das ist die nämliche Thatsache, welche Schiff in den Worten ausdrückt, »dass jede Doppelverbindung, oder wie ich vorziehe zu sagen, jede Lücke das Volumen um 4 Einheiten erhöht.«

Uebereinstimmend mit Schiff finde ich, dass das specifische Volumen des normalen Dipropyls grösser ist, als dasjenige des Diisopropyls. Die meisten der bis jetzt untersuchten Normalpropylverbindungen haben ein kleineres specifisches Volumen als die metameren Isopropylverbindungen.

Von einem Prioritätsstreit kann selbstverständlich keine Rede sein; meine Dissertation ist zu Ende des Wintersemesters bei der Facultät eingereicht worden und drei Wochen früher gedruckt erschienen, als das Heft 9 der Berichte. Da Schiff's Abhandlung am 28. April bei der Redaktion der Berichte einlief, konnte er bei Abfassung seiner Arbeit meine Dissertation noch nicht in Händen haben. Wir haben unabhängig von einander das nämliche gefunden.

Ebenso wenig als es früher in meiner Absicht lag, über die Resultate meiner Arbeit in einer vorläufigen Notiz Bericht zu erstatten, will ich jetzt auf dieselbe näher eingehen. Dieselbe wird im Zusammenhange mit verwandten Untersuchungen in Liebig's Annalen erscheinen.

Diese Notiz sende ich ein, damit man nicht bei oberflächlicher Beachtung des Datums zu der Anschauung kommt, ich hätte nachträglich das Arbeitsfeld in Angriff genommen, auf welchem Schiff arbeitet.

Königsberg i. Pr.

Referate.

Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

Ueber Schwefelstickstoff von Berthelot und Vieille (*Bull. soc. chim.* **37**, 388—390). Schwefelstickstoff, aus Ammoniak und Chlorschwefel (Fordos und Gélis) nach der Gleichung $4NH_3 + 3SCl = 3NH_4Cl + S_2 + NS$ entstehend, kann ohne merkliche Veränderung mehrmals befeuchtet und bei 50° getrocknet werden. Er explodirt durch Stoss, aber weniger leicht als Knallquecksilber und Diazobenzolnitrat, entzündet sich bei 207° und besitzt die Dichte 2.22 bei 15°. Die Explosionswärme ist: NS (fest) = N + S (fest) bei constantem Volumen +32.2 Cal. 1 g Substanz gab 243 statt 242.1 ccm Gas. Die Bildungswärme ist also negativ: N + S = NS (fest) . . . −32.2 Cal. Explosionsversuche in geschlossenem Gefässe ergaben, dass Schwefelstickstoff nahezu denselben Druck wie Knallquecksilber bei gleicher Ladungsdichte ausübt. Gabriel.

Ueber Photographieen des ultravioletten Spectrums der Elemente von W. N. Hartley (*Chem. Soc.* 1882, I, 45—49 und 84—85).

Ueber die Depression des Nullpunktes bei Quecksilberthermometern von J. M. Crafts (*Compt. rend.* **94**, 1298). Bekanntlich zeigt ein Thermometer, welches längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur gelegen hat, nach dem Erhitzen eine Depression des Nullpunktes, deren Grösse von der Höhe der Temperatur, bis zu welcher man erhitzt hat, abhängt. Beim Erhitzen bis 100° sind die Depressionen nach Pernet proportional den Quadranten der Temperaturen. Verfasser giebt für diese Erscheinung folgende Erklärung: Das beim Blasen der Thermometerkugel zum Erweichen erhitzte Glas behält zum Theil die Verschiebung seiner Partikeln, eine Erscheinung, die wir in eklatantester Weise bei den Glasthränen sehen; erhitzt man solches Glas wieder, so erlangen die Partikel grössere Beweglichkeit und können sich in mehr normaler Weise zusammenziehen und zwar in um so höherem Maasse, je mehr man der beim ersten Erhitzen erreichten Temperatur nahe kommt. In der That kann man eine

solche, wenn auch kleinere Verschiebung, die bei gewöhnlicher Temperatur bestehen bleibt und beim Wiedererhitzen verschwindet, beliebig hervorrufen. Erhitzt man z. B. das Quecksilber in einem Thermometer bis zum Kochen, so wird bei Bleiglas dadurch eine Depression des Nullpunktes um ca. 2° hervorgebracht, der Nullpunkt steigt in den ersten 6 Monaten um ca. 0.4—0.5°, selten in 10 Jahren mehr als 0.5° und bleibt dann stationär. Das Wiedersteigen des Nullpunkts vollendet sich um so schneller, je höher man nach der Depression das Thermometer wieder erhitzt. So brauchten Thermometer, welche 24 Stunden auf 306° erhitzt waren und dann bis zum Constantbleiben des Nullpunkts auf 218° erhalten wurden, 4 tägiges Erhitzen, dagegen ein 18 tägiges Erwärmen auf 100°, um die Erhebung des durch Erhitzen auf 218° gesunkenen Nullpunkts bis zur Constanz zu erreichen und schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur einen Zeitraum von 6 Monaten bis zu zwei Jahren, um die durch Erwärmen auf 100° bewirkte Depression auszugleichen. Da die ganze Erscheinung auf einer sich immer mehr verlangsamenden Bewegung der Glaspartikeln beruht, so muss das Steigen des Nullpunkts um so schneller beendet sein, je näher die Temperatur, durch welche die Depression bewirkt worden ist, derjenigen liegt, bei welcher man das Thermometer hält, und wenn die Differenz zwischen den beiden Temperaturen beträchtlich mehr als 100° beträgt, so wird die Depression nicht wieder völlig ausgeglichen. Pinner.

Ueber die Anwendung verflüssigter Gase, besonders des Aethylens, zur Hervorbringung niedriger Temperaturen von L. Cailletet (*Compt. rend.* 94, 1224). Das Aethylen verflüssigt sich nach Versuchen des Verfassers durch den Druck von 60 Atmosphären bei +10°, von 56 Atm. bei +8°, von 50 Atm. bei +4°, von 45 Atm. bei +1°, sein absoluter Siedepunkt liegt bei ca. 13°, sein Kochpunkt bei etwa —105° (Stickstoffoxydul siedet bei —88°). Durch Construirung eines besonderen Apparats ist es Verfasser gelungen, das Aethylen zur Erzeugung dieser so sehr niederen Temperatur bei der Condensation des Sauerstoffs zu benutzen. Während durch plötzliches Abkühlen des Sauerstoffs auf —88° nur ein leichter Nebel zu beobachten war, der beim Zurückziehen des Kolbens sofort verschwand, entstelt beim Abkühlen des Sauerstoffs auf —105° ein heftiges, einige Zeit andauerndes Aufkochen, jedoch konnte auch in diesem Falle eine Flüssigkeitsschicht nicht wahrgenommen werden. Das Aethylen besitzt ausserdem die Annehmlichkeit, dass es flüssig und durchsichtig bleibt bei Temperaturen, bei denen Stickstoffoxydul und Kohlensäure fest und undurchsichtig werden. Mit seinem Apparate hofft Hr. Cailletet unter Anwendung von Gasen, die noch schwerer condensirbar sind als Aethylen, noch tiefer liegende Temperaturen hervorbringen zu können. Pinner.

Ueber die Verflüssigung des Ozons von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Compt. rend.* 94, 1249). Mit Hilfe des eben besprochenen Apparates von Cailletet haben die Verfasser Ozon direkt condensirt (durch einen Druck von 125 Atm. und beim Kochpunkt des Aethylens) und es in der That als tief indigblaue, selbst unter Atmosphärendruck nur langsam verdampfende Flüssigkeit erhalten. Pinner.

Die Untersuchungen über Ozon von Mailfert (*Compt. rend.* 94, 1186) sind eine Fortsetzung der in Heft 8 S. 1186 besprochenen Arbeiten desselben Verfassers über die durch Ozon bewirkten Oxydationen. Schwefel, Selen, Tellur werden bei Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure u. s. w. übergeführt, die Metallsulfide entweder, wie die der Alkalien, der alkalischen Erden, des Zinks, Cadmiums, Kupfers, Antimons in die Sulfate, oder wie die von Mangan, Palladium, Blei in Schwefelsäure und die Superoxyde, oder wie das von Gold in Schwefelsäure und Metall verwandelt. Kobalt- und Nickelsulfid werden erst in Sulfate dann in Schwefelsäure und Peroxyde übergeführt und die Sulfide von Platin, Silber, Wismuth geben ebenfalls freie Säure. Schwefelquecksilber wird nur sehr langsam angegriffen. Von organischen Verbindungen geben Formen (?) und Aethylen Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure; Acetylen Kohlensäure und Ameisensäure; Amylen Kohlensäure, Buttersäure und Baldriansäure; Benzol und Toluol Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und wahrscheinlich andere Fettsäuren neben anderen nicht untersuchten Substanzen. Pinner.

Ueber die Gesetze der Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser unter hohem Druck von S. Wroblewski (*Compt. rend.* 94, 1355). Verfasser hat folgendes Gesetz für die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser gefunden: Bei constanter Temperatur wächst der Sättigungscoëfficient weit weniger schnell als der Druck; bei gleichem Druck wächst der Coëfficient mit abnehmender Temperatur. Die Löslichkeit beträgt:

Druck in Atmosphären	S		$\frac{S}{P}$	
P	bei 0°	bei 12.43°	bei 0°	bei 12.43°
1	1.797	1.086	1.797	1.086
5	8.65	5.15	1.730	1.030
10	16.03	9.65	1.603	0.965
15	21.95	13.63	1.463	0.909
20	26.65	17.11	1.332	0.855
25	30.55	20.31	1.222	0.812
30	33.74	23.25	1.124	0.775

Pinner.

Ein Verfahren zur Darstellung von Stickoxyd, NO, von D. Ewart Johnstone (*Chem. News* 45, 159). Verfasser stellt die

Behauptung auf, dass durch Erwärmen einer Lösung von 4 Theilen Rhodankalium und 1 Theil salpetersaurem Kobaltoxydul (vielleicht mit überschüssiger Säure zufällig stark überladenem? d. Ref.) ein reichlicher Strom reinen Stickoxydgases sich entwickle. Als Illustration für die Denkweise des Verfassers sei das Bild, in welchem er seine Vorstellung von dieser Reaction gezeichnet hat, hier getreu wiedergegeben:

$$4KCNS + Co2NO_3 + H_2O = 6NO + C_4 + 2K_2S + CoS + S + H_2O.$$

Schertel.

Ueber das Aequivalent des Kohlenstoffs, durch Verbrennen von Diamant bestimmt von H. E. Roscoe (*Compt. rend.* **94**, 1180). Durch Verbrennen von Diamanten vom Cap, welche keine Spur Wasserstoff, dagegen geringe Spuren Asche enthielten, hat Hr. Roscoe in sechs miteinander absolut stimmenden Versuchen das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 11.97 (in den *Compt. rend.* steht in Folge eines Druckfehlers 11.07) gefunden, wenn O = 15.96, oder 12.002, wenn O = 16 angenommen wird. Pinner.

Ueber die Zusammensetzung und das Aequivalentvolumen der Uebersalpetersäure von P. Hautefeuille und J. Chappuis (*Compt. rend.* **94**, 1306). Aus der Contraction des Gases berechnen die Verfasser die Zusammensetzung der von ihnen früher beschriebenen Uebersalpetersäure zu NO_3. Dieselbe erfüllt bei der Beobachtungstemperatur etwas mehr als 4 Volume. Pinner.

Abscheidung des Galliums von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **94**, 1154). Das Galliumoxyd wird von anderen Oxyden namentlich von Zinkoxyd, am besten durch Kupferoxydhydrat getrennt, und aus dem Niederschlag, der kein Zink enthält, kann alsdann das Kupfer leicht durch Schwefelwasserstoff entfernt werden, nur muss die Flüssigkeit stark sauer sein. Ebenso kann das Galliumoxyd von Zinkoxyd und von Eisenoxydul durch Kupferoxydul geschieden werden. Man reducirt die Flüssigkeit heiss mit fein vertheiltem Kupfer und setzt darauf Kupferoxydul in kleinem Ueberschuss hinzu, und da die Oxydation von etwas Eisenoxydul während der Filtration schwer zu vermeiden ist, wiederholt man die Operation mehrere Male. Die Verwendung von Kupfer und Kupferoxydul scheint auch zur Trennung von Thonerde und Eisenoxyd geeignet zu sein. Pinner.

Abscheidung des Galliums von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* **94**, 1227). Verfasser hat die Empfindlichkeit der verschiedenen Methoden zur Abscheidung des Galliums mit einander verglichen. Durch Zink wird Gallium selbst bei Gegenwart vieler anderer Substanzen so vollständig abgeschieden, dass man $^1/_6$ mg aus 1 L Flüssigkeit mit Leichtigkeit wiedergewinnen kann; aber die Schwierigkeit, sich reines Zink zu verschaffen, macht die Anwendung

dieses Metalls fast unmöglich. Kupferoxydhydrat, ebenso ein Gemisch von Kupfer und Kupferoxydul zeigen dieselbe Schärfe. Schwefelarsen ist etwas weniger empfindlich, jedoch gewinnt man von $^1/_6$ mg Gallium in 1 L Flüssigkeit den grössten Theil wieder. Mangansulfid ist etwas weniger empfindlich als Schwefelarsen. Gelbes Blutlaugensalz fällt noch das Gallium bei einer Verdünnung von 1 : 200000. Durch Kochen einer galliumhaltigen Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Ammoniak erleidet man einen Verlust von 1—1.5 mg Gallium. Bei Zusatz von Calciumcarbonat und nachherigem Kochen der salzsauren Lösung des Gemenges von $CaCO_3$ und Ga_2O_3 mit Ammoniak ist der Verlust etwas grösser, ca. 1.5 mg pro Liter Flüssigkeit. Von den Alkalien, alkalischen Erden und von Magnesia trennt man Gallium, wenn es in nicht gar zu kleiner Menge vorhanden ist, durch Uebersättigen der salzsauren Lösung mit Ammoniak und Kochen der Flüssigkeit unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, bis Lackmuspapier schwach roth gefärbt wird. Das gefällte Galliumoxyd braucht alsdann nur geglüht werden. Geringe Spuren von Gallium scheidet man mit Kupferoxydhydrat aus heisser Lösung ab, nimmt den Niederschlag (Ga_2O_3 und CuO) in überschüssiger Salzsäure auf, entfernt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat auf ein kleines Volum ein und fällt das Gallium mit Ammoniak wie oben. — Von Thonerde und Chromoxyd trennt man Gallium am besten durch gelbes Blutlaugensalz in stark saurer Lösung ($^1/_4$—$^1/_3$ concentrirte Salzsäure auf 1 Theil Flüssigkeit), lässt, wenn nur geringe Mengen Gallium vorhanden sind, 1—2 Tage stehen, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure, glüht ihn schwach und scheidet dann das Galliumoxyd vom Eisenoxyd. Geringe Spuren von Gallium scheidet man mit Schwefelarsen ab, d. h. man setzt arsenige Säure, Essigsäure und Ammoniumacetat hinzu und fällt mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird in Königswasser gelöst, die Lösung unter Zusatz von Salzsäure verdampft, die Arsensäure mit schwefliger Säure reducirt, mit mässig starker Salzsäure sehr verdünnt, durch Schwefelwasserstoff das Arsen entfernt und das Schwefelarsen mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Das Gallium bleibt in Lösung, die eingedampft, mit Ammoniak übersättigt und gekocht wird. Pinner.

Ueber einige Reaktionen des Quecksilberchlorids von H. Debray (*Compt. rend.* 94, 1222). Die bekannte Reducirbarkeit des Sublimats zu Calomel durch schweflige Säure hört selbst bei Kochtemperatur auf, wenn eine grössere Menge Kochsalz (20 Theile NaCl auf 1 Theil $HgCl_2$) zugegen ist, ferner verhält sich der durch Natronlauge in Sublimatlösung entstehende Niederschlag eigenthümlich bei Gegenwart von Alkalichlorid. Während in reiner Sublimatlösung auf allmählichen Zusatz von Lauge zuerst dunkel gefärbte Niederschläge (verschiedene Oxychloride des Quecksilbers) sich abscheiden, bis bei

überschüssig zugesetztem Alkali das gelbe Quecksilberoxyd entsteht, erscheinen bei Gegenwart von Kochsalz diese intermediären Produkte nicht, und ebenso scheidet sich, selbst nach überschüssig zugesetztem Alkali, das Quecksilberoxyd nicht sofort ab, sondern erst nach einigen Augenblicken und zwar von krystallinischem Aussehen. Dasselbe ist unter dem Mikroskop durchsichtig, dichter als das gewöhnliche gefällte Quecksilberoxyd und ist gelb bei der Bereitung in der Kälte, roth und zwar fast so gefärbt wie das auf trockenem Wege erhaltene, wenn es aus kochenden Lösungen gefällt wurde. In letzterem Falle wird es von trockenem Chlor eben so wenig angegriffen, wie das aus dem Nitrat gewonnene Oxyd, während das gelbe von Chlor zwar angegriffen wird, aber viel langsamer als das gewöhnliche gefällte Oxyd. Pinner.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nickelsulfatlösung in der Kälte von H. Baubigny (*Compt. rend.* **94**, 1183). In Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Verhalten der Metalle der Zinkgruppe gegen Schwefelwasserstoff (vergl. das Referat im vorhergehenden Heft S. 1184) giebt Verfasser an, dass das Nickelsulfat beim Sättigen seiner Lösung mit Schwefelwasserstoff schon nach einer halben Stunde Schwefelnickel abzuscheiden beginnt, und dass nach 24 Stunden $^9/_{10}$ des Salzes zu Schwefelnickel zersetzt sind. Hierbei scheint die Concentration der Salzlösung (0.2 g — 1.1 g Salz auf 140 g H_2O) ohne Einfluss zu sein. Setzt man dagegen zur Salzlösung nur so viel freie Schwefelsäure, als dem vierten Theil der in dem Salz enthaltenen Säure entspricht, so scheidet sich kein Schwefelnickel ab und auch hierbei kommt es nur auf das Verhältniss der Säure zum Metall, nicht auf die Verdünnung an, während, wie später gezeigt werden soll, beim Zink gerade umgekehrt das Verhältniss der freien Säure zum Wasser, nicht zum Metall die Abscheidung von Schwefelzink beeinflusst. Pinner.

Einwirkung unlöslicher Metallsulfide auf eine Nickelsulfatlösung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff von H. Baubigny (*Compt. rend.* **94**, 1251). Durch seine früheren Versuche hat Verfasser nachgewiesen, dass eine Nickelsulfatlösung durch Schwefelwasserstoff zu $^9/_{10}$ unter Bildung von Schwefelnickel zersetzt, dass dagegen bei Gegenwart freier Schwefelsäure, selbst wenn diese nur $^1/_4$ Aeq. von dem Metall beträgt, keine Spur von Schwefelnickel entsteht. Folglich muss der unlösliche Körper (das entstandene Schwefelnickel) von Einfluss sein auf die gegenseitige Einwirkung der noch in Lösung befindlichen Verbindungen. Um die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung zu prüfen, hat Verfasser 1.1 g $NiSO_4$ in 140 ccm Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und nach mehreren Stunden den Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat zeigte nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff auch nach langem Stehen keine Trübung. Anderer-

seits wurde eine ebensolche Menge Nickelsulfat, als in dem besprochenen Filtrat blieb (0.73 g), in 140 g Wasser gelöst, soviel freie Schwefelsäure hinzugegeben, als dem zersetzten Nickelsulfat (0.37 g) entsprach, mit Schwefelwasserstoff die Flüssigkeit gesättigt und der oben erwähnte Nickelsulfidniederschlag hinzugefügt. Nach drei Tagen war fast alles Nickelsulfat zersetzt und die Flüssigkeit enthielt nur noch 0.0655 g $NiSO_4$. Jedoch zeigt nur das amorphe, nicht das krystallinische Schwefelnickel diese Eigenschaft. Setzt man statt Schwefelnickel Schwefelzink hinzu, so bleibt das Nickelsulfat völlig unzersetzt; dagegen befördert Schwefelkupfer in noch höherem Maasse wie Schwefelnickel die Zersetzung des Sulfats durch Schwefelwasserstoff. Verfasser macht auf die Consequenzen dieser Beobachtungen für die Analyse aufmerksam. Pinner.

Ueber die Zersetzung der Bleisalze durch die Alkalien von A. Ditte (*Compt. rend.* 94, 1180). Auf Zusatz von Alkalien zu Bleisalzen entstehen meist zunächst basische Salze, die bisweilen ziemlich schwer durch das weiter hinzugeführte Alkali in Bleihydrat umgewandelt werden. So bildet sich bei allmählichem Zusatz von Kalilauge zu in Wasser vertheiltem Bleichlorid, indem die Flüssigkeit zunächst völlig neutral bleibt, eine weisse, die gesammte Flüssigkeit anfüllende, aus kleinen durchsichtigen Nadelsternen bestehende Krystallmasse, Bleioxychlorid $PbCl_2 . 2PbO$, welche bei weiterem Zusatz von Lauge sich schwach gelb färbt, indem sie sich nur zu sehr kleinem Theil zersetzt, während die Flüssigkeit alkalische Reaktion annimmt und eine entsprechende Menge Oxychlorid einfach löst, bis bei genügendem Gehalt der Lösung an Alkali vollständige Zersetzung und Bildung von Bleioxyd eintritt. Umgekehrt entsteht, wenn man Bleihydrat mit Kaliumchloridlösung übergiesst, dasselbe Oxychlorid, bis der Gehalt der Lösung an freiem Alkali gross genug geworden ist, um ein Gleichgewicht zwischen der Bildung von Oxychlorid und der Zersetzbarkeit des letzteren durch das Alkali eintreten zu lassen. Dieses Bleioxychlorid ist übrigens lichtempfindlich und färbt sich oberflächlich tief braunroth. Wie das Bleichlorid verhält sich Bleijodid Ebenso erhält man auf analoge Weise aus den Sauerstoffsalzen des Bleies basische Salze. So liefert Bleinitrat auf Zusatz von Ammoniak eine Reihe basischer Salze, von denen eins, $Pb(NO_3)OH$, in kleinen glänzenden Octaëdern erhalten wird, wenn man den durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak aus Bleinitrat erhaltenen Niederschlag mehrere Monate in reinem Wasser vertheilt stehen lässt. Das Salz $Pb(NO_3)OH$ hat bei 0^0 das specifische Gewicht 5.93, während Bleinitrat die Dichte 4.3 besitzt. Kalilauge erzeugt in Bleinitratlösung zunächst einen weissen Niederschlag $Pb(NO_3)_2 . 5PbO$, der erst durch *concentrirtere Lauge zersetzt* wird. Schliesslich entsteht aus allen diesen basischen Salzen anhydrisches Bleioxyd. Pinner.

Einwirkung der Kalilauge auf Bleioxyd von A. Ditte (*Compt. rend.* 94, 1310). Die bekannte Erscheinung, dass eine Lösung von Bleihydrat in Kalilauge beim Kochen Bleioxyd giebt, hat Verfasser näher untersucht. Auf allmähliches Zusatz von Kali zu in Wasser vertheiltem Bleihydrat löst sich zunächst eine der Menge des Kalis proportionale Quantität Bleihydrat (bei 25° so lange bis 200 g Kali auf 1000 H_2O vorhanden sind), dann verringert sich zunächst die Löslichkeit ein wenig, um wieder zu steigen, bis 400 g Kali auf 1000 H_2O kommen; zu gleicher Zeit verwandelt sich das amorphe Bleihydrat in glänzende Krystalle, welche aus $2PbO.Pb(OH)_2$ bestehen. Bei weiterem Kalizusatz vermindert sich die Löslichkeit plötzlich, um dann wieder zu steigen. Hierbei findet die Umwandlung des Hydrats in Bleioxyd statt. Das Bleioxyd selbst ist je nach der Weise, wie es aus der alkalischen Flüssigkeit sich bildet, im Aussehen u. s. w. ziemlich verschieden. Erhitzt man eine ca. 13procentige Kalilauge mit Bleihydrat, so erhält man voluminöse, grünlich gelbe Blättchen (d = 9.1699), eine 23procentige Lauge giebt schwefelgelbe, glänzende Krystalle (d = 9.2089), eine 30procentige Lauge beim Erkalten compacte, bräunlich gelbe Nadeln (d = 9.8835). Eine 40procentige Lauge verwandelt das Bleihydrat bei 20° allmählich in grünlich graue, glänzende Blättchen von Oxyd (d = 9.5605); eine heisse, mit Bleioxyd gesättigte, 18.5procentige Lauge giebt beim Erkalten lange, glänzende, tief grüne, fast schwarze Nadeln (d = 9.4223). Endlich liefert gesättigte Kalilauge beim Kochen mit Bleihydrat tief rosafarbene Blättchen, die in ihrer Krystallform sich wesentlich von den bisher erwähnten Krystallen unterscheiden und erst nach starkem Erhitzen beim Erkalten gelb werden (d = 9.3757). Das Bleioxyd tritt demnach dimorph auf.

Pinner.

Beiträge zur Chemie der Ceriumverbindungen von W. N. Hartley (*Chem. Soc.* 1882, 202). Eine empfindliche Reaktion auf Cer erhält man, wenn man zur neutralen oder schwach sauren Lösung eine Lösung von essigsaurem Ammon und etwas Wasserstoffhyperoxyd fügt. Bei Anwesenheit von viel Cer entsteht sofort eine rothbraune, rasch dunkelnde Färbung und durch starkes Schütteln gelatinirt die Lösung (durch Bildung von essigsaurem, vielleicht Erks basisch essigsaurem, Ceroxyd); bei geringem Cergehalte wird die Lösung gelb, ohne dass ein Niederschlag sich zeigt. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich die Reaktion nicht, da die Fällung sehr unvollständig geschieht und auch Didym, wenn in grösseren Mengen anwesend, eine grauweisse Fällung liefert. 1 Theil Cerium in 100000 Theilen Wasser giebt noch einen Niederschlag — Phosphorsaures Ceroxydul. Mit Salzsäure angesäuertes phosphorsaures Natron erzeugt in salpetersaurem Ceroxydul, dem eine geringe Menge schwefliger Säure zugefügt

ist, einen lichten Niederschlag, welcher durch gelindes Erwärmen sich gut absetzt und über Schwefelsäure im Vacuum zu einer harten, porcellanartigen Masse von fast muschligem Bruche und glänzender Oberfläche eintrocknet. Durch Glühen wird das Phosphat selbst in starken Säuren so gut wie unlöslich, erfährt aber keine Oxydation zu Ceroxydsalz. Verfasser giebt demselben die Formel C_2O_3, P_2O_5, $4H_2O$ und erklärt es für identisch mit dem von Jolin (*Soc. chim.* (2) 21, 540) beschriebenen Phosphate. — Phosphorsaures Ceroxyd. Wird eine mit Salpetersäure angesäuerte, zur vollständigen Fällung ungenügende Lösung von Natronphosphat zu einer Lösung von salpetersaurem Ceroxyd gegeben, so erhält man einen Niederschlag, welcher durch mehrmonatliches Stehen im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure zu einer durchscheinenden, dunkel ambrafarbigen, spröden Masse eintrocknet und ein kanariengelbes Pulver liefert. Die Analyse ergab 29.77 H_2O, 43.55 CeO_2, 27.14 P_2O_5, woraus sich die Formel $(CeO_2)_4(P_2O_5)_3$, $26H_2O$ oder $Ce_4H_2(PO_4)_6$, $25H_2O$ berechnet. Wurde mit neutralem oder mit Schwefelsäure angesäuertem, überschüssigem Natronphosphat gefällt, so entstanden Niederschläge von abweichender, aber keine chemischen Individuen darstellender Zusammensetzung.

Schertel.

Ueber Pentathionsäure von Watson Smith und T. Takamatsu (*Chem. Soc.* 1882, 162—167). Die Verfasser wenden sich zunächst wider die Einwürfe, welche gegen einige Angaben ihrer ersten Publikation (*Annalen* 207, 68) erhoben worden sind. Das von Th. Curtius (*diese Berichte* XIV, 2235) beobachtete Zerfallen einer Lösung von Pentathionsäure in Schwefel und tetrathionsaures Salz bei Neutralisation mit kohlensaurem Baryt fanden sie bestätigt. Wurde eine Pentathionsäurelösung von bekanntem Gehalte durch verdünnte Kalilauge genau neutralisirt, so wurde entsprechend den Angaben von Stingl und Morawski (*diese Berichte* XII, 2018) nur tetrathionsaures Salz und Schwefel gebildet; wurde nun eine weitere Menge Kali zugefügt, so fand reichliche Schwefelabscheidung statt und in Lösung befanden sich nur schwefligsaures und unterschwefligsaures Salz, aber kein Sulfid, entgegen der von beiden letzteren Forschern aufgestellten Behauptung. Diese zweite Zersetzung erfolgt nicht durch direkte Wirkung des Kali's auf Tetrathionsäure, welche bei Ueberschuss von Kali beständig ist, sondern durch die Reaktion zwischen Tetrathionsäure und dem aus abgeschiedenem Schwefel und überschüssigem Kali entstandenen Kaliumsulfid: $K_2S_4O_6 + K_2S = 2K_2S_2O_3 + S$. Die Verfasser halten danach fest an der Richtigkeit der von ihnen aufgestellten Gleichung für die Zersetzung von Pentathionsäure bei Uebersättigung mit Alkali: $2K_2S_5O_6 + 8KHO = 3S + 3K_2SO_3 + 2K_2S_2O_3$, und erklären sich auch gegen die von Curtius als Zwischenstufe angenommene Bildung von tetrathionsaurem Salz, weil die Existenz desselben un-

möglich ist, wo Schwefel im Entstehungszustande mit einem Alkalihydrat zusammentrifft.

Schertel.

Ueber die Wirkung von Natronhydrat und Natroncarbonat auf Feldspathe und Wollastonit von Walter Flight (*Chem. Soc.* 1882, 159—161). Adular vom St. Gotthard, sibirischer Mikroklin und Albit wurden 25 Stunden bei 100° in concentrirter Lösung der $3^1/_2$fachen Menge Natronhydrat behandelt und dadurch vom Adular 35.688 pCt., vom Mikroklin 17.588 pCt., vom Albit 23.100 pCt. gelöst; wurde nur die gleiche Menge Natron angewendet, so betrug die Menge des gelösten Minerals 14.693 pCt., beziehentlich 7.453 und 9.472 pCt. Beim Adular war das Verhältniss der gelösten Kieselsäure zur gelösten Thonerde nicht gleich demjenigen, in welchem die beiden im Minerale enthalten sind und zwar ging mehr Kieselsäure in Lösung. Die $4^1/_2$fache Menge kohlensauren Natrons in stärkster Concentration vermochte in 24 Stunden nur 1.785 pCt. des Adulars löslich zu machen. Wollastonit aus Schweden gab in 22 Stunden an die dreifache Menge Natron in concentrirter Lösung bei 100° C. 32.059 pCt. ab und zwar Kalk und Kieselsäure im gleichem Verhältnisse wie im Minerale.

Schertel.

Chemische Untersuchung über einige Phosphate von Ermenegildo Rotondi (*Annali di Chimica* LXXIV, 129 — 146). Gerland hat angegeben, dass eine Lösung von dreibasisch phosphorsaurem Kalk, rasch zum Sieden erhitzt, hexagonale Krystalle der Verbindung $Ca_3 . O_6 . (PO)_2$, SO_2, $2H_2O$ ausscheide (*J. B.* 1870, 312; 1871, 280). Nach den Versuchen des Verfassers ist die Ausscheidung ein Gemenge des zweibasischen Phosphates mit schwefligsaurem Kalk, entstanden nach Austreibung der freien schwefligen Säure durch Reaktion der in Lösung befindlichen sauren Salze:

$$H_4Ca(PO_3)_2 - 2H_2Ca(SO_3)_2 = 2HCaPO_4 + CaSO_3 + 3SO_2 + 3H_2O.$$

Auch der Behauptung Gerland's, dass dreibasisch phosphorsaure Magnesia ohne Zersetzung von schwefliger Säure gelöst werde, wird die Beobachtung entgegengestellt, dass durch Eindampfen solcher Lösung auf dem Wasserbade ein Rückstand von der Zusammensetzung:

$$2HMgPO_4 + MgSO_3 + 3H_2O$$

erhalten werde. Dreibasisch phosphorsaurer Baryt in wenig Wasser suspendirt, mit schwefligsaurem Gas behandelt, giebt Baryumsulfit und eine Lösung von drittelgesättigtem Baryumphosphat. Ebenso verhält sich Bleiphosphat. — Von Merle war der Vorschlag ausgegangen, das Ammoniak der Gaswasser, urinöser und anderer Flüssigkeiten durch saures Magnesiumphosphat, erhalten durch Einwirkung von Magnesiumsulfat auf saures Kalkphosphat, aus der Lösung niederzuschlagen. Verfasser untersuchte die hierbei wichtigen Reaktionen.

Dreibasisch phosphorsaure Magnesia mit Lösungen von Ammoniak oder Ammoniaksalzen behandelt, bildet Ammoniummagnesiumphosphat und Magnesiahydrat oder das entsprechende Magnesiumsalz; dagegen giebt Ammoniummagnesiumphosphat in Berührung mit Wasser und Magnesiumoxyd allmählich Ammoniak frei. Zweidrittel phosphorsaure Magnesia entzieht den Ammoniaksalzen selbst der stärksten Säuren Ammoniak und setzt die Säure in Freiheit. Das drittelgesättigte Magnesiumphosphat vermag selbst bei Anwesenheit von Magnesiasalzen nur die Hälfte des in Lösung befindlichen freien oder kohlensauren Ammoniaks zu binden, während es das an andere Säuren gebundene völlig verloren gehen lässt. Neutralisirt man von Zeit zu Zeit mit Kalk, so wird durch die Reaktion des Chlorcalciums auf das Ammoniummagnesiumphosphat dreibasisch phosphorsaurer Kalk gebildet und Chlorammonium in Lösung gebracht. Merle hatte das drittelgesättigte Magnesiumphosphat für die Bindung des Ammoniaks vorgeschlagen. Damit können nur mangelhafte Erfolge erzielt werden. Verfasser empfiehlt zur Bindung des freien oder kohlensauren Ammons das zweidrittelgesättigte Phosphat, welches durch Behandeln des sauren Phosphats mit Magnesit erhalten wird, und welchem calcinirter Magnesit zugegeben werden soll, wenn es gilt, das Ammoniak der Verbindung mit stärkeren Säuren zu entziehen. (Siehe auch Schlösing: Industrie de la magnesie, *Compt. rend.* 98, 156, 215.) Schertel.

Ueber neue Kohlenstoffsiliciumverbindungen von Alb. Colson (*Compt. rend.* 94, 1316). Durch Erhitzen von Silicium (in 2 Porcellanschiffchen) im Wasserstoffstrom, der bei 50—60° mit Benzoldampf gesättigt war, erhielt Verfasser im ersten Schiffchen eine schwarze Substanz, die ausser aus Kohle aus SiC_2 bestand, während im zweiten Schiffchen eine weisslich graue Substanz sich gebildet hatte, welche mehr Sauerstoff enthielt, als der Verbindung $SiCO_2$ entspricht. Ferner erhielt Verfasser durch Glühen von Silicium mit Kienruss im Kohletiegel einen Körper $Si_2C_3O_2$, durch Glühen von Eisendraht mit Kieselsäure und Kienruss einen Körper Fe_6Si_2C. Pinner.

Ueber den Dimorphismus der Zinnsäure von Michel Lévy und L. Bourgeois (*Compt. rend.* 94, 1365). Wie früher vom Zirkon haben die Verfasser jetzt vom Zinndioxyd nachgewiesen, dass es beim heftigen Schmelzen mit Soda auch in hexagonalen Lamellen erhalten werden kann, also wie das Zirkon dimorph ist. Pinner.

Das Vorkommen von Lithion und Borsäure in ziemlich erheblichen Mengen im Wasser des todten Meeres ist von Dieulafait (*Compt. rend.* 94, 1352) nachgewiesen worden. Pinner.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Amphibole von Fritz Berwerth (*Monatsh. für Chem.* 8, 273 — 307). Es werden neue Analysen von Strahlstein, Tremolith, Arfvedsonit und einigen

Thonerdehornblenden mitgetheilt. In den thonerdefreien Amphibolen hat Verfasser Talkeinschlüsse aufgefunden, während in den untersuchten Thonerdehornblende-Krystallen unter dem Mikroskop Glimmereinschlüsse entdeckt wurden. Pinner.

Der Verbindungszustand des Schwefels in der Steinkohle und das Verhalten desselben beim Verkoken von Thomas M. Drown (*Americ. Chem. Journ.* 4, 8 — 16). Die Arbeit, welche sich theilweise an eine frühere Publikation des Verfassers (*diese Berichte* XIV, 694) anschliesst, ist zu einem Auszuge nicht geeignet. Schertel.

Wirkung von Holzkohle auf eine Lösung von Goldchlorid von George A. König (*Chem. News* 45, 215). Die Thatsache, dass aus Goldlösungen beim Filtriren über Holzkohle das Gold ausgefällt wird, ist Gegenstand eines amerikanischen Patentes. Zur Erforschung des Vorganges wurde grobes Kohlenpulver, nachdem es durch Behandeln mit Salzsäure und Flusssäure von anorganischen Bestandtheilen befreit und eine Stunde auf volle Rothgluth erhitzt war, zur Austreibung der Gase 30 Minuten mit Wasser gekocht, mit einer abgemessenen Menge Goldchloridlösung in Berührung gebracht und nach vollendeter Fällung die durch die Reaktion entbundene Kohlensäure bestimmt. Die Menge derselben entsprach nur etwa einem Zwanzigstel des gefällten Goldes. Die einzelnen Kohlenstückchen zeigten theils einen glänzenden, zusammenhängenden, theils einen matten, porösen Ueberzug von Gold, während auf anderen kein Gold niedergeschlagen war. Ausgeglühter Lampenruss zeigte sich weit unwirksamer als Holzkohle. (Es braucht an dieser Stelle kaum darauf hingewiesen zu werden, dass durch das Verfahren des Verfassers die Kohle weder von Wasserstoff, noch von eingeschlossenen Gasen befreit werden konnte.) Schertel.

Ueber die Absorption flüchtiger Stoffe mit Hilfe höherer Temperatur von Th. Schlösing (*Compt. rend.* 94, 1187). Es ist allgemein bekannt, dass salzsäurehaltige Luft nach dem Durchleiten durch Ammoniak stets beim Austritt aus der Flüssigkeit Salmiaknebel enthält, dass demnach der entstandene Salmiak sich in der Flüssigkeit nicht völlig löst. Diese Thatsache suchte Verfasser dadurch zu erklären, dass flüchtige, in einem Gase suspendirte, feste oder flüssige Stoffe auch bei feinster Vertheilung zu geringe Beweglichkeit besitzen, um beim Durchgang durch ein Absorptionsmittel mit diesem leicht in Berührung kommen zu können, dass dieselben nur, wenn sie selbst gasförmig sind, diese leichte Beweglichkeit erlangen. Er hat daher die Absorption solcher Stoffe durch Erhitzen mit Erfolg zu bewerkstelligen gesucht. Leitet man z. B. bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure beladene Luft über Steinsalz, so ist die entweichende

Salzsäure stets schwefelsäurehaltig, erhitzt man aber die das Steinsalz enthaltende Röhre auf 350°, so enthält die entweichende Salzsäure keine Spur von Schwefelsäure; ferner wird salzsäurehaltige Luft, die eine feuchte Colonne passirt, erst dann von der Salzsäure völlig befreit, wenn die Colonne von Wasserdampf umspült wird; endlich wird mit Ammoniumcarbonat geschwängerte Luft beim Passiren einer auf 100° erwärmten und Schwefelsäure enthaltenden Cokecolonne völlig ammoniakfrei. Verfasser macht auf die Wichtigkeit dieser Beobachtungen für die Industrie (bei der Absorption von Salzsäure, Ammoniumcarbonat u. s. w.) aufmerksam. Pinner.

Organische Chemie.

Reduktionsversuche in der Anthrachinonreihe von C. Liebermann (*Ann.* 212, 1—121). Die Abhandlung ist im Wesentlichen eine Zusammenfassung der in den *Berichten* IX—XIV publicirten Mittheilungen des Verfassers. Pinner.

Ueber Diazobenzolnitrat von Berthelot und Vieille (*Bull. soc. chim.* **37**, 385—388) ist bereits in *diesen Berichten* XIV, 1388 mitgetheilt. Gabriel

Zur Chemie der Bastfasern von C. F. Cross und E. J. Bevan. (*Chem. Soc.* 1882, I, 90; siehe *diese Berichte* XIII, 1998 und XIV, 2250.

Ueber Oxalsäure von J. L. Péter (*Monit. scientif.* 1882, 474—476). Wasserfreie Oxalsäure $C_2H_2O_4$, zu erhalten, schmilzt man die krystallisirte, $2H_2O$ haltende Säure in einem Kolben bis der grösste Theil des Krystallwassers entwichen ist und die Masse wieder fest zu werden beginnt, und trocknet alsdann durch 2—3stündiges Erhitzen auf 145—150°. Der Rückstand wird in 2.5 Theilen beinahe siedenden Eisessigs unter Umschütteln gelöst — stärkeres und andauerndes Erhitzen zersetzt einen Theil der Oxalsäure in CO, CO_2 und H_2O, dabei geht ein anderer in das Hydrat zurück — filtrirt, lässt in verstopftem Gefäss erkalten und trocknet über Schwefelsäure oder bei 120° die ausgeschiedenen, abgesogenen Krystalle, welche die von Villiers, (*diese Berichte* XIII, 1030) angegebenen Eigenschaften aufweisen. Aus 500 g krystallisirter, lassen sich auf diese Weise 150 bis 158 g wasserfreier Säure bereiten. Eisessig löst in der Hitze ca. 40, in der Kälte 10—12 pCt. der letzteren. Lässt man eine Lösung von wasserfreier und wasserhaltiger Oxalsäure in heissem Eisessig erkalten, so enthalten die ersten Anschüsse die wasserfreie Substanz. — Um reine, krystallisirt, wasserhaltige Oxalsäure zu

bereiten soll man nach dem Verfasser ein Gemisch gleicher Theile Oxal-, Schwefelsäure und Alkohol destilliren, das aus Aether, Alkohol und Oxalsäureäther bestehende Destillat mit Salzsäuregas, bis dessen Geruch auftritt, sättigen und darnach den Alkohol und die Aether durch Erhitzen bis auf 110° von der abgeschiedenen Oxalsäure vertreiben, alsdann letztere nochmals umkrystallisiren. Die Reinigung der Oxalsäure durch Uebertreiben mit Wasserdampf erwies sich bei der geringen Flüchtigkeit der Säure unausführbar: so enthielten z. B. 100 g Destillat nur 0.15 g Säure; bei Anwendung überhitzten Wasserdampfes (115°) waren 0.64 g, bei 125—130° 1.52 g Säure in 100 g Destillat enthalten und dabei im letzteren Fall ca. 49 pCt. der Oxalsäure zersetzt worden.

Gabriel.

Ueber Knallquecksilber von E. Carstanjen und A. Ehrenberg (*Journ. pract. Chem.* N. F. **25**, 232). Beim Eintragen von Knallquecksilber in erwärmte concentrirte Salzsäure entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure und wenig Blausäure, salzsaures Hydroxylamin, aber keine Spur von Salmiak. 50 g Knallquecksilber lieferten 16.5 g salzsaures Hydroxylamin. Es ist also auch ein Theil des vom Cyan herrührenden Stickstoffs zur Hydroxylaminbildung verwendet worden; denn trüge allein die Nitrogruppe zur Hydroxylaminbildung bei, so hätten von letzterem nur 12.2 g erhalten werden können. Bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure tritt neben Hydroxylamin stets Ammoniak auf. Schwefelsäure (1 : 5) bewirkt gleichfalls die Bildung von Hydroxylamin und Ammoniak; ausserdem entstehen hier Kohlensäure und wie schon von Howard beobachtet wurde, Oxalsäure. Mit der Untersuchung des Verhaltens des Knallquecksilbers zu anderen Säuren, zumal Rhodanwasserstoffsäure und Blausäure, ferner zu Sulfoharnstoff sind die Verfasser noch beschäftigt. Wird Knallquecksilber mit Wasser und Natriumamalgam behandelt, so resultirt eine alkalische Lösung, aus der sich beim Eindampfen ein Salz ausscheidet, welches noch nicht mit Sicherheit als Knallnatrium erkannt werden konnte. Die Lösung enthält kein Cyannatrium und enthält noch die Nitrogruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, da sie die Nitrolsäurereaktion zeigt. Ammoniak entsteht selbst nicht beim Eindampfen der Lösung. Bei Behandlung der Lösung mit Zinkstaub entwickelt sich Ammoniak und Methylamin. Ein Versuch, das Quecksilber im Knallquecksilber mittels Jodäthyl durch Aethyl zu ersetzen, führte zu keinem Resultat; die Einführung von Kohlenwasserstoffen soll aber noch auf anderem Wege versucht werden.

Schotten.

Versuch einer Bestimmung des Reaktionswerthes der Componenten der Säuren (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1) 114). Von den Alkoholen (*diese Berichte* XIV, 2818) zu den Säuren über-

gehend, weist Verfasser darauf hin, das bei letzteren die Bestimmung des Reaktionswerthes der Componenten, infolge der geringeren Anzahl der möglichen Isomeren, sich einfacher gestaltet, als bei den ersteren. Bei der allgemeinen Formel $R.CO_2H$ ist bei den Säuren die Variable gleichfalls R, die Constante CO_2H. Zur Vergleichung der Aetherificirungsdata ist als Einheit die Ameisensäure angenommen, deren Geschwindigkeit sowohl, als auch deren Grenze jede gleich 100 gesetzt ist. Durch die Constante einer Säure wird zunächst die Reaktionsfähigkeit der letzteren ausgedrückt. Der numerische Ausdruck dieser Fähigkeit ist nun der Verbindungscoefficient, der durch unmittelbare Vergleichung der Aetherificirungsdata mit der gewählten Einheit gefunden wird. Für die primären einbasischen Säuren sind z. B. die Verbindungscoëfficienten mit dem Isobutylalkohole folgende:

In der Reihe $C_nH_{2n}O_2$:		für die Geschwindigkeit	für die Grenze
Ameisensäure . . .	CH_2O_2	100	100
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	71.9	104.8
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	66.7	106.9
Norm. Buttersäure	$C_4H_8O_2$	53.9	108.2
Norm. Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	53.6	108.7
Norm. Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	50.0	110.3

Die Grösse der Verbindungscoëfficienten scheint von der Natur des angewandten Alkohols ganz unabhängig zu sein, da mit dem Aethylalkohol z. B. ganz dieselben Zahlen erhalten werden. Aus der angeführten Tabelle sind für die Reaktionswerthe der Variablen, die als Differenzen in der Zusammensetzung erscheinen und die durch die Differenzen in der Anzahl der entstehenden Estermoleküle ausgedrückt werden, folgende Zahlen berechnet:

Primäre Reste		Reaktionswerthe der Geschwindigkeit	Reaktionswerthe der Grenze
	CH_3	— 28.1	+ 4.8
$CH_3.CH_2$	$= C_2H_5$	— 33.3	+ 6.9
$CH_3(CH_2)_2$	$= C_3H_7$	— 46.1	+ 8.2
$CH_3(CH_2)_4$	$= C_5H_{11}$	— 46.4	+ 8.7
$CH_3(CH_2)_6$	$= C_7H_{15}$	— 50.0	+ 10.3

Auf dieselbe Weise hat Menschutkin die Reaktionswerthe für andere primäre und auch für secundäre und tertiäre Säuren abgeleitet, wobei er zum Schlusse kommt, dass der Einfluss der Isomerie der Säuren auf die Esterbildung, ebenso wie bei den Alkoholen, eine Erklärung in dem verschiedenen Reaktionswerthe der Variablen der Säuren findet. Der Reaktionswerth nun wird wieder durch die verschiedene Reihenfolge des Eintritts der Wasserstoff ersetzenden Methyl-

gruppen bedingt. Der Einfluss des Eintritts von Kohlenwasserstoffresten auf die Bildung von Estern kann folglich durch die Anzahl der entstehenden Estermoleküle gemessen werden. Bemerkenswerth ist, dass die Bildung complicirterer Verbindungen durch Substitution sowohl bei Alkoholen, als auch bei Säuren, im Vergleiche zum chemischen Verhalten des ersetzten Wasserstoffs, vollständig analoge Veränderungen in dem Verlaufe der Aetherificirung hervorruft. Die Hauptergebnisse seiner Untersuchung fasst Menschutkin wieder in folgenden, in der von der Strukturtheorie gebrauchten Ausdrucksweise wiedergegebenen Sätzen zusammen:

1. Die Ersetzung der Wasserstoffvalenz der Carboxylgruppe in der Ameisensäure durch eine Kohlenstoffvalenz, d. h. die Bildung einer Kohlenstoffkette, ruft bei der Aetherificirung eine Erniedrigung der Geschwindigkeit und eine Erhöhung der Grenze hervor.

2. Die geringste Veränderung bedingt die Bildung einer Kette von nur zwei Kohlenstoffatomen, da ja in der Essigsäure noch drei Valenzen des mit dem Carboxyl verbundenen Kohlenstoffs mit Wasserstoff gesättigt sind.

3. Bei der Ersetzung einer dieser drei Valenzen durch eine Kohlenstoffvalenz, also bei der Bildung primärer Säuren findet eine weitere Erniedrigung der Geschwindigkeit und Erhöhung der Grenze statt. Für jedes eintretende Kohlenstoffatom wird bei den normalen gesättigten Säuren die Grenze um 10.29 Einheiten erhöht.

4. Die Ersetzung zweier Wasserstoffvalenzen oder die Bildung secundärer Säuren ruft wieder eine Erniedrigung und Erhöhung hervor, bis endlich

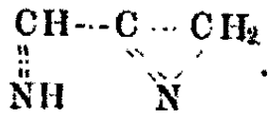
5. bei der Bildung von tertiären Säuren, wenn also alle drei Valenzen ersetzt werden, sowohl die Erniedrigung der Geschwindigkeit, als auch die Erhöhung der Grenze ihr Maximum erreichen.

Die Länge der Kohlenstoffkette, sowie mehrfache oder ringförmige Bindungen üben auf die Veränderung der Aetherificirungsdata sowohl bei primären, als auch bei secundären und tertiären Säuren nur einen untergeordneten Einfluss aus. Jawein.

Ueber die Schätzung der Haftenergien der Halogene und des Natriums an organischen Resten von Johannes Wislicenus (*Annalen* 212, 239—250). Verfasser hat die Zeitdauer der Umsetzung zwischen Natriumacetessigäther, beziehungsweise Natriummalonsäureäther und Halogenverbindungen bestimmt und gefunden, 1) dass bei demselben organischen Rest die Umsetzungsdauer für die Chlorverbindung, also die Haftenergie des Chlors am grössten, die des Jods am kleinsten ist; 2) dass bei Verbindungen desselben Halogens mit isomeren Radikalen die primären die geringsten, die tertiären die grössten Haftenergien zeigen; 3) dass die Haftenergie desselben Halo-

gens zunimmt bei steigendem Molekulargewicht; 4) dass die Haftenergie sich vermindert, wenn das Radikal ungesättigt ist, dass also Allyljodid z. B. sich schneller umsetzt als Propyljodid. Pinner.

Eine Berichtigung von N. Ljubawin (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1882 (I), 161). Die beim Einwirken von Cyanammonium auf Glyoxal vom Verfasser erhaltene Diamidobernsteinsäure (*diese Berichte* XIV, 1713) erwies sich bei genauerer Untersuchung als Glycocoll. Hält man diese Entstehung des Glycocolls mit der Bildung von Ameisensäure bei der Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal und mit den Resultaten der Arbeit von Goldschmidt (*diese Berichte* XIV, 1844) zusammen, so lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit für das Glyoxalin folgende Strukturformel folgern:



Die Bildung dieses Körpers aus Glyoxal erklärt sich dann auf die Weise, dass beim Einwirken von Ammoniak ein Theil des Glyoxals in Formaldehyd und Ameisensäure zerfällt: $C_2H_2O_2 + H_2O = CH_2O + CH_2O_2$. Der Aldehyd tritt nun in Wechselwirkung mit dem hypothetischen Körper NH:CH.CH:NH, der wahrscheinlich als erstes Produkt der Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal betrachtet werden muss:

$$CHO.CHO + 2NH_3 = NH:CH.CH:NH + 2H_2O$$

$$NH:CH.CH:NH + CH_2O = N:C.CH:NH + H_2O.$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2$$

Jawein.

Eine neue Darstellungsmethode des Oxymethylens von J. Kablukow (*Vorläuf. Mittheil. d. J. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1882 (I), 194). Da die bekannten Darstellungsmethoden des Oxymethylens nur eine geringe Ausbeute desselben zulassen und Untersuchungen der Umwandlungen dieses Körpers zur Klarlegung des Assimilationsprocesses des Kohlenstoffs in den Pflanzen sehr wichtig sind, so suchte Verfasser nach einer vollkommeneren Methode. Zu diesem Zwecke wird durch eine mit platinirtem Asbeste gefüllte und auf einem Verbrennungsofen zu erwärmende Röhre ein Gemisch von Luft und Methylalkoholdämpfen geleitet. Die erste mit der Röhre verbundene Vorlage wird auf einem Wasserbade erwärmt, die zweite dagegen mit Schnee abgekühlt; ausserdem folgt noch eine Reihe von mit Wasser gefüllten Vorlagen, um alles entstehende Oxymethylen zu absorbiren. In der ersten Vorlage condensirt sich eine Flüssigkeit, aus der beim Stehen unter dem Exsiccator sich eine Masse von Oxymethylen ausscheidet. Beim Erwärmen des erhaltenen Oxymethylens mit Kalkwasser ist Methylenitan erhalten worden (*Ann. Chem.* 120, 295).

Jawein.

Ueber Darstellung von Aethylendiamin und einige seiner Eigenschaften nach Versuchen von O. Rhoussopoulos und Ferd. Meyer mitgetheilt von K. Kraut (*Ann.* **212**, 251). Die Verfasser haben gefunden, dass die Ausbeute an Aethylendiamin aus Aethylenchlorid und Ammoniak gesteigert wird, wenn man das Ammoniak in sehr grossem Ueberschuss anwendet (17—20 Moleküle NH_3 auf 1 Molekül $C_2H_4Cl_2$) und dass die Entwässerung des Aethylendiaminhydrats, $C_2H_4(NH_2)_2 . H_2O$, auch durch wiederholtes, mehrstündiges Erhitzen desselben mit frisch geschmolzenem Natriumhydrat auf 100° erreicht wird.

Pinner.

Ueber die Homologen des Phosphenylchlorids von A. Michaelis und Cl. Panek (*Ann.* **212**, 203—239). Den von den Verfassern in *diesen Berichten* XIII, 653 und XIV, 405 bereits mitgetheilten Thatsachen wird jetzt Folgendes hinzugefügt. Das bei der Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von Phosphorchlorür und Toluol entstehende Tolylphosphorchlorür schmilzt bei 25°, siedet bei 245° und ist, wie die Darstellung derselben Verbindung aus *p*-Quecksilberditolyl lehrte, als Paraverbindung aufzufassen. Das aus *o*-Quecksilberditolyl dargestellte *o*-Tolylphosphorchlorür ist eine farblose, bei — 20° noch nicht erstarrende, bei 244° siedende Flüssigkeit. Das *p*-Tolylphosphortetrachlorid kann aus Benzol umkrystallisirt werden, schmilzt bei 42°, zieht begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst unter Bildung von Tolylphosphoroxychlorid, $C_7H_7POCl_2$. Letzteres wird am besten durch Einwirkung von SO_2 auf das Tetrachlorid erhalten und ist eine fast farblose, bei 284—285° siedende Flüssigkeit. — Die durch Zersetzung des *p*-Tolylphosphorchlorürs mit Wasser entstehende *p*-Tolylphosphorige Säure, $C_7H_7PO_2H_2$, schmilzt bei 104—105°, ist in kaltem, salzsäurehaltigen Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, wird durch Salpetersäure unter theilweiser Nitrirung oxydirt, zerfällt beim Erhitzen in Tolylphosphin und Tolylphosphinsäure und bildet nur eine Reihe von Salzen. Das Kaliumsalz, $C_7H_7PO_2HK$, bildet leicht zerfliessliche Nadelbüschel, das Ammoniumsalz, $C_7H_7PO_2HNH_4$, ziemlich luftbeständige Blättchen, das Baryumsalz, $(C_7H_7PO_2H)_2Ba + H_2O$, leicht lösliche Blättchen, das Bleisalz, $(C_7H_7PO_2H)_2Pb$, schwer lösliche Schuppen, das Kupfersalz, $(C_7H_7PO_2H)_2Cu + 4H_2O$, wenig lösliche, bei 70° sich zersetzende, bläuliche Blättchen oder Nadeln. Der Aethyläther, $C_7H_7PO_2(C_2H_5)_2$, aus dem Chlorür mittelst Natriumalkoholat darstellbar, ist eine höchst unangenehm riechende, bei 280° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser in Tolylphosphorige Säure und Weingeist zersetzt wird.

Die *o*-Tolylphosphorige Säure ist ölförmig und giebt als neutrales Salz mit Bleizucker und mit Kupfersulfat amorphe Niederschläge. Das Calciumsalz enthält 1 Molekül H_2O.

Die *p*-Tolylphosphinsäure krystallisirt aus Wasser in feinen, verfilzten Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol und Aether und schmilzt bei 189°, wird durch Chlor oder Brom in Phosphorsäure und Chlor- beziehungsweise Bromtoluol zersetzt und liefert übersaure, saure und neutrale Salze. Das übersaure Kaliumsalz, $C_7H_7PO_3HK + C_7H_7PO_3H_2$, scheidet sich auf Zusatz der freien Säure zur Lösung des neutralen Salzes als Niederschlag aus und krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln. Das saure Baryumsalz, $(C_7H_7PO_3H)_2Ba$, und das saure Calciumsalz, $(C_7H_7PO_3H)_2Ca$, entstehen in nicht ganz reinem Zustande auf Zusatz von Chlorbaryum u. s. w. zu der mit Kalilauge neutralisirten Säurelösung, das saure Silbersalz als krystallisirter, lichtempfindlicher Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung der freien Säure, während die Ammoniaksalzlösung der Säure das neutrale Silbersalz liefert. — Die *o*-Tolylphosphinsäure bildet kleine, körnige Krystalle, schmilzt bei 141° und ist leicht löslich. Das neutrale Silbersalz ist ein weisser, flockiger Niederschlag. — Das *p*-Tolylphosphin, $C_7H_7PH_2$, durch Erhitzen der tolylphosphorigen Säure auf 180° dargestellt ($3C_2H_7PO_2H_2 = 2C_7H_7PO_3H_2 + C_7H_7PH_2$), siedet bei 178°, erstarrt bei — 7° und schmilzt dann bei + 4°. Es besitzt furchtbaren Geruch, verursacht Kopfschmerzen und Nasenbluten, oxydirt sich schnell an der Luft und verbindet sich leicht mit Jodwasserstoffsäure zum Phosphoniumjodid, welches bei ca. 340° in Würfeln sublimirt und sich auch im Uebrigen wie gewöhnliches Phosphoniumjodid verhält.

Xylylphosphorchlorür, aus Xylol, Phosphorchlorür und Aluminiumchlorid dargestellt, siedet bei ca. 270°, die daraus gewonnene Xylylphosphorige Säure, $C_8H_9PO_2H_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, flachen Nadeln, die bei 97—98° schmelzen; die Xylylphosphinsäure, $C_8H_9PO_3H_2$, in verfilzten, bei 187° schmelzenden Nadeln.

Pinner.

Ueber Sulfosäuren des Azobenzols von J. V. Janowsky (*Monatsh. f. Chem.* 3, 237—248). Durch Reduktion der beim Sulfuriren des Azobenzols entstehenden Azobenzolmonosulfosäure hat Verf. Sulfanilsäure erhalten; es tritt demnach die Sulfogruppe in die Parastellung ein. Azobenzoldisulfosäuren erhält man am besten beim halbstündigen Erwärmen von Azobenzol mit 4 Theilen krystallisirter Pyroschwefelsäure auf 150—160°. Nach dem Erkalten verdünnt man mit etwas mehr als 1 Volumen Wasser, wodurch ein Krystallmagma sich abscheidet. Im Ganzen entstehen in der Reaktion 3 Disulfosäuren, deren Trennung in der Abhandlung kurz angegeben ist und von denen die eine als Diparasäure $C_6H_4(SO_3H)^4 . N_2 . C_6H_4(SO_3H)^4$ wegen ihrer Ueberführbarkeit in Sulfanilsäure, die zweite als Dimetasäure (?), die dritte als Orthoparasäure $C_6H_3 . N_2 . C_6H_3 . (SO_3H)_2$ angesehen wird. Durch Er-

wärmen von Azobenzolmonosulfosäure mit starker Salpetersäure erhielt Verfasser zwei Nitrosulfosäuren, von denen die eine mittels ihres schwer löslichen Barytsalzes in reinem Zustande dargestellt werden konnte. Die freie Säure krystallisirt mit wechselndem Krystallwassergehalt; ihr Barytsalz enthält 6 H_2O. Pinner.

Ueber einige durch Aluminiumchlorid hervorgerufene Umsetzungen von C. Friedel und J. M. Crafts (*Chem. Soc.* 1882, I, 115). Die Verfasser machen darauf aufmerksam, dass sie die von Rennie vor kurzer Zeit (*diese Berichte* XV, 363) mitgetheilte Bildung von Aethylbenzol aus Benzol, Aethylchlorocarbonat und Aluminiumchlorid bereits vor mehreren Jahren beobachtet haben (*Compt. rend.* 1877). Nach ihren Erfahrungen erleiden unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids alle die Körper Zersetzung, welche die Hydroxyl- oder Aethoxylgruppe enthalten, also Alkohole, Phenole, Säuren und ihre Aether. Auch die höheren Homologen des Benzols erfahren Zersetzung durch Elimination der Seitenketten. So entsteht aus Hexamethylbenzol Durol, aus Triphenylmethan Diphenylmethan. Schotten.

Dibenzoylanilin und Isomere desselben von A. Higgin (*Chem. Soc.* 1882, I, 133). Durch mehrstündiges Erhitzen von Benzoylanilin mit Benzoylchlorid erhält man, wie schon Gerhardt gezeigt hat, ein bei 136° schmelzendes Dibenzoylanilin. Ein zweites, welches beim Erhitzen mit Salzsäure, wie jenes, in Benzoësäure und Anilin zerfällt, hat zuerst Losanitsch (*diese Berichte* VI, 176) aus Phenylthiocarbimid und Benzoylchlorid dargestellt (Schmp. 155°, nach Verfasser 160°). Ein drittes Isomeres, welches aber eine Benzoylgruppe im Kern enthält, entsteht durch Erhitzen von Benzoylanilin, Benzoylchlorid und Chlorzink. Es bildet farblose, bei 150° schmelzende Blättchen. Mit Salzsäure im geschlossenen Rohr erhitzt, zerfällt es in Benzoësäure und Benzoylanilin. Diese Base krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 123° schmelzenden Nadeln; sie vereinigt sich mit Schwefelsäure, mit Salzsäure und mit Platinchlorid zu krystallisirten Salzen. Ein viertes Isomeres ist namentlich in den Mutterlaugen des eben erwähnten Dritten enthalten. Es liefert beim Erhitzen mit Salzsäure ein zweites Benzoylanilin. Letztere beide Körper sind nicht genauer untersucht worden. Schotten.

Anwendung der Reaktion von Aldehyden und Ammoniak auf Chinone zur Bestimmung der Constitution der letzteren von F. Japp und F. Streatfield (*Chem. Soc.* 1882, I, 157). Anhydrobasen entstehen nach den bisherigen Erfahrungen der Verfasser nur aus solchen Chinonen, welche die Sauerstoffatome in der sogenannten Orthostellung enthalten. Benzochinon und α-Naphtochinon liefern keine Anhydrobasen. Chrysochinon liefert mit Benzaldehyd und Ammoniak behandelt das aus heissem Benzol in Nadeln krystallisirende, bei

259—265° schmelzende Benzenylamidochrysol, $C_{25}H_{15}NO$. Aus β-Naphtochinon erhielten die Verfasser kein krystallisirtes Produkt, obwohl die Sauerstoffatome nach Jacobsen (*diese Berichte* XIV, 1794) in der Orthostellung stehen. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Phenanthrenchinon in Gegenwart von Ammoniak von F. Japp und F. Streatfield (*Chem. Soc.* 1882, I, 146). Wenn äquivalente Mengen Phenanthrenchinon und Salicylaldehyd mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak erwärmt werden, so entsteht bald eine feste Masse, die gepulvert, mit Wasser und Alkohol ausgekocht und nachher aus heissem Amylalkohol oder Eisessig umkrystallisirt in weissen, bei 270—276° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Dis Substanz hat die Formel $C_{21}H_{14}N_2O$. Sie ist ein Anhydrosalicyldiamidophenanthren, ein Homologes des Hübner'schen Anhydrosalicyldiamidobenzols (*diese Berichte* XIII, 463). Sie löst sich in Alkali und wird durch Kohlensäure wieder gefällt. Der basische Charakter ist fast verschwunden, indem das salzsaure Salz schon durch Wasser zerlegt wird. Das Benzoylderivat schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Benzol bei 218—220°. Die isomere Anhydroverbindung entsteht auf dieselbe Weise aus Paroxybenzaldehyd. Sie bildet feine Nadeln, die erst gegen 350° unter Zersetzung schmelzen. Das Acetylderivat schmilzt bei 205—210°. Aus dem Methylsalicylaldehyd entsteht unter den gleichen Bedingungen der Methyläther der zuerst erwähnten Verbindung; er erscheint, aus Benzol umkrystallisirt, in gelben Nadeln (Schmp. 207—208°). Mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt, geht er unter Bildung von Chlormethyl in jene Verbindung über. In den Mutterlaugen des zuletzt erwähnten Körpers ist ein zweiter enthalten, der beim Concentriren derselben in weissen, bei 145° schmelzenden Nadeln ausfällt. Es ist Methoxybenzenylamidophenanthrol, $C_{22}H_{15}NO_2$. Seine Bildung erfolgt analog derjenigen der nicht hydroxylirten Aldehyde (*diese Berichte* XIII, 2085). Schotten.

Ueber den Kohlensäureäther des Isohydrobenzoïns von M. Wallach (*Journ. pr. Chem.*, N. F. 25, 262). Löst man äquivalente Mengen Benzaldehyd und Chlorkohlensäureäther in absolutem Aether, fügt Natriumamalgam im Ueberschuss hinzu, digerirt kurze Zeit am Rückflusskühler und filtrirt dann heiss, so scheiden sich aus dem Filtrat Krystalle von kohlensaurem Isohydrobenzoïn aus

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CHO \\ C_6H_5CHO \end{matrix}\right\} CO.$$

Dasselbe ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem, leicht löslich in warmem Alkohol und Aether und in kaltem Benzol.

Es schmilzt bei 110°. Beim Kochen mit alkoholischem Kali geht es in das bei 119° schmelzende Isohydrobenzoïn über. Es wird angenommen, dass sich zunächst aus Benzaldehyd und Natrium Isohydrobenzoïnnatrium bildet, welches sich mit Chlorkohlensäureäther zu einem Aether umsetzt, der sofort unter Abspaltung von Kohlensäure und Aethyläther in kohlensaures Isohydrobenzoïn übergeht. Schotten.

Verhalten der Orthonitrooxyphenylessigsäure gegen Reduktionsmittel, vorläufige Mittheilung von A. Thate (*Journ. pr. Chem.* N. F. 25, 265). Durch Reduktion der *o*-Nitrophenylglycolsäure $CH_2.OC_6H_4NO_2.CO_2H$, mittels Zinn und Salzsäure, erhielt der Verfasser nicht das von Fritzsche (*Journ. pr. Chem.* 20, 288) auf demselben Wege dargestellte Amidosäureanhydrid, sondern einen bei 197° schmelzenden Körper, dessen Analyse zu der Formel eines einfach gechlorten *o*-Amidophenylglycolsäureanhydrids führte. Bei der Reduktion mittels Natriumamalgam entsteht die in gelbrothen Nadeln krystallisirende Azo-*o*-Oxyphenylessigsäure, Schmp. 151—152°.

Schotten.

Ueber die homologen und isomeren Rosaniline von A. Rosenstiehl und F. M. Gerber (*Compt. rend.* 94, 1319). Die Verfasser haben eine Anzahl Rosaniline dargestellt, um aus der Leukoverbindung und dem Kohlenwasserstoff über ihre Zusammensetzung Aufschluss zu erhalten. Das mittelst Arsensäure aus α-Metaxylidin (1 Molekül) und Anilin (2 Moleküle) erhältliche Rosanilin enthält 20 C und ist identisch mit der aus 2 Molekülen Toluidin und 1 Molekül Anilin darstellbaren Base. Der aus 2 Molekülen Ortho- und 1 Molekül Paratoluidin zu gewinnende Farbstoff enthält 21 C. Er liefert eine gut krystallisirende Leukobase, die bei 137° schmilzt und einen schwierig krystallisirenden Kohlenwasserstoff, der bei 36—40° schmilzt und bei 360—363° siedet. Das aus 2 Molekülen Orthotoluidin und 1 Molekül α-Metaxylidin entstehende Rosanilin giebt einen bei 73° schmelzenden, bei 377° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{22}$. Die aus 1 Molekül α- und 2 Molekülen γ-Metaxylidin entstehende Farbbase enthält wahrscheinlich 24 C. Die kohlenstoffreicheren Rosaniline geben ein leichter lösliches, schwerer krystallisirbares, mehr violett färbendes Chlorhydrat und liefern schwieriger Substitutionsprodukte. Pinner.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Ecole de Chimie de Mulhouse (*Bull. soc. chim.* **37**, 390—397).

1. Ueber einige Rosanilinderivate von E. Nölting. Wird 1 Molekül Chlordinitrobenzol (1, 2, 4) mit 1 Molekül Rosanilin 5—6 Stunden auf 180—200°, unter Zusatz von etwas Eisessig, erhitzt, darnach zur Entfernung des (bei schlecht verlaufenen Operationen) unangegriffenen Rosanilins mit saurem Wasser, zur Entfernung der Chlorverbindung und von Harzen mit Benzol extrahirt, so hinterbleibt das Chlor-

hydrat einer neuen Farbbase, wahrscheinlich $C_{20}H_{18}.C_6H_3(NO_2)_2.N_3$, HCl, welches ebenso wie das Sulfat in Alkohol löslich ist, während sich das Acetat auch in Wasser löst. Die freie Base wird als Paste gewonnen, wenn man die alkoholischen, schwach essigsauren Extrakte in dünne Sodalauge giesst. Die Lösung in dünner Essigsäure färbt Seide granatroth (violettstichig), kastanienbraunähnlich; die Färbung ist sehr licht- und säurebeständig. Weder die Base noch die Salze sind krystallinisch: erstere ein schwarzes Pulver, letztere grüne, metallisch glänzende Massen. Durch Chlorsulfonsäure lässt sich eine wasserlösliche Sulfonsäure bereiten. — Aus Picrylchlorid, resp. Chlornitronaphtalin, (Gemisch von Isomeren, aus Chlornaphtalin und Salpeterschwefelsäure bereitet) wurden in analoger Weise Phenyltrinitro- und Naphtyldinitrorosanilin gewonnen; letzteres ist stärker violett als das Dinitrophenylrosanilin.

2. Dissociation des Trichlormethylsulfochlorids von E. Nölting. Digerirt man das Chlorid 8—10 Stunden bei 170°, so findet sich nachher noch unangegriffene Substanz; bei 200° ist die Zersetzung vollständig, und zwar im Sinne der beiden folgenden Gleichungen vor sich gegangen:

$$^1)\ CCl_3.SO_2Cl = CCl_4 + SO_2;$$
$$^2)\ CCl_3SO_2Cl = COCl_2 + SOCl_2.$$

3. Einwirkung der Schwefelsäure auf Protocatechusäure von E. Nölting und R. Bourcart. Die Hoffnung der Verfasser, aus Protocatechusäure (1 g) und Benzoësäure (2 g), bei Anwendung von Schwefelsäure (50 g) durch 8 stündiges Erhitzen auf 140—145° unter Wasserabspaltung Alizarin, $C_6H_4(CO)_2C_6H_2.(OH)_2$, oder ein Isomeres desselben zu erhalten, hat sich nicht erfüllt. Allerdings erhielten sie durch Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser, wiederholtes Auflösen der dabei ausfallenden dunkelbraunen Flocken in Soda und Wiederausfällen mit Säure einen Farbstoff, der Baumwolle ähnlich färbt, wie es Alizarin thut, allein beide unterscheiden sich durch die Farbe der alkalischen Lösung und durch das Absorptionsspectrum; überdies zeigte sich, dass der nämliche Farbstoff auch aus Protocatechusäure ohne Benzoësäure mit dem 20—25 fachen Gewicht Schwefelsäure bei 140—145° entsteht. Ausbeute 0.15 aus 30 g. Die qualitativen Prüfungen lassen die Substanz dem Ruffopin von Liebermann und Chojnacki (*Jahresber. f.* 1872, 572) ziemlich ähnlich erscheinen.

Gabriel.

Ueber einige Derivate der Para- und Orthonitrozimmtsäure von C. L. Müller (*Annalen* 112, 122—149). Bei der Darstellung der beiden durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Zimmtsäure entstehenden Nitrosäuren hat Verfasser beobachtet, dass eine Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht auf Zimmtsäure noch gar

nicht einwirkt, ferner, dass bei Anwendung einer Salpetersäure von 1.48 specifischem Gewicht die Ausbeute an dem Gemenge der Nitrosäuren zwar etwas grösser ist als bei Benutzung einer Säure von 1.5 specifischem Gewicht (aus 50 g Zimmtsäure wurden im ersten Falle 62 g, im zweiten Falle 58 g rohe Nitrosäuren erhalten), dass jedoch bei Verwendung der stärkeren Salpetersäure mehr Orthonitrosäure sich bildet. Die Trennung der beiden Nitrosäuren gelingt leicht, wenn man dieselben durch Sättigen ihrer weingeistigen Lösung mit Salzsäure in die Aethyläther überführt, von denen der Aether der Orthosäure sehr leicht, der der Parasäure schwer in Weingeist löslich ist. Bei der Aetherificirung wird etwa ein Drittel der Orthosäure als freie Säure, nur zwei Drittel als Aether gewonnen. (Dieselbe Trennungsmethode der beiden Nitrosäuren ist übrigens bereits von Tiemann und Oppermann, *diese Berichte* XIII, 2059 und von Baeyer, *diese Berichte* XIII, 2254 angewendet worden.) Der *p*-Nitrozimmtsäureäther bildet feine gelbliche, seidenglänzende, bei 137° schmelzende Nadeln, der *o*-Nitrozimmtsäureäther gelbe, gut ausgebildete, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 42°, wie ihn Beilstein und Kuhlberg gefunden haben. Die Verseifung der Aether wurde mit Natriumcarbonat ausgeführt und die Parasäure in gelblichen, stark glänzenden Blättchen oder Nadeln erhalten, die bei 260° sich bräunen und bei ca. 276° schmelzen (Beilstein und Kuhlberg gaben 265° an), die Orthosäure in feinen verfilzten Nädelchen, die bei ca. 225° sich bräunen und bei 232° schmelzen. Die beiden Aether addiren sich nicht sehr leicht Brom. Am besten erhält man das Additionsprodukt durch Erwärmen gleicher Moleküle, der Aether und Brom in trockenem Schwefelkohlenstoff (feuchter Schwefelkohlenstoff giebt namentlich beim Orthoäther Veranlassung zur Bromwasserstoffentwickelung). Der *p*-Nitrophenyldibrompropionsäureäther,

$$C_6H_4NO_2 . C_3H_2Br_2O_2C_2H_5,$$

krystallisirt in klinorhombischen, bei 111° schmelzenden Säulen, die Orthoverbindung bildet ebenfalls klinorhombische Krystalle, schmilzt bei 71° und besitzt weit grössere Löslichkeit in Alkohol, Aether u. s. w. Durch alkoholische Kalilauge (2 Mol. KHO auf 1 Mol. des Aethers) werden diese Bromadditionsprodukte zum Theil in je zwei isomere Nitrobromzimmtsäureäther verwandelt, zum Theil verseift und schliesslich in Nitrophenylpropiolsäure übergeführt. Bei Anwendung von 3 Molekülen KOH entsteht ausschliesslich die letztere Säure. Die beiden Nitrobromzimmtsäuren aus der Paranitrozimmtsäure schmelzen bei 205° bezw. 146°, ihre Aethyläther bei 93° bezw. 63°, ihre Baryumsalze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser in Brombaryum, Kohlensäure und Nitrophenylacetylen. Die Paranitrophenylpropiolsäure, $C_6H_4NO_2 . C_3O_2H$, ist leicht in Alkohol, auch in Wasser,

schwer in Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff löslich, schmilzt unter Zersetzung bei 181°, bildet ein leicht verwitterndes, krystallwasserhaltiges Kalisalz und zerfällt schon beim Kochen mit Wasser in *p*-Nitrophenylacetylen, $C_6H_4NO_2.C_2H$, welches mit den Wasserdämpfen übergeht, unangenehm stechenden Geruch besitzt, bei 149° schmilzt, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser löslich ist und als ein Acetylen eine rothe Kupferverbindung, eine grünlich gelbe Silberverbindung und andere Metallverbindungen giebt. Die Orthonitrophenylpropiolsäure schmilzt unter Zersetzung bei 157°, ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, löst sich ferner in Alkohol und Aether, sehr schwer in Chloroform und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und *o*-Nitrophenylacetylen. Letzteres gleicht völlig der Paraverbindung, schmilzt bei 80°, wird durch Eisenvitriol und Kalilauge leicht zur Amidoverbindung reducirt, die ein dickes gelbes Oel von fäcalem Geruch darstellt. Das Paranitrophenylacetylen wird beim Versetzen mit essigsaurem Eisenoxydul und Kalilauge verharzt. Bei der Reduktion der *o*-Nitrophenylpropiolsäure mit Schwefelwasserstoff, ebenso mit Eisenvitriol und Kalilauge, erhielt Hr. Müller Indigoweiss. Durch Erhitzen mit Wasser auf 120° (bei höherer Temperatur tritt Verharzung ein) werden beide Nitrophenyldibrompropionsäureäther in Nitrozimmtsäuren zurückverwandelt. (Die Untersuchung ist bereits vor zwei Jahren ausgeführt und deshalb in der Abhandlung auf die inzwischen erschienenen Arbeiten über denselben Gegenstand keine Rücksicht genommen worden.)

Pinner.

Ueber Abkömmlinge der Paranitrozimmtsäure von V. B. Drewsen (*Ann.* **112**, 150—165). Hr. Drewsen, der eine Reihe von Derivaten der *p*-Nitrozimmtsäure dargestellt hat, hat den Schmelzpunkt der reinen Nitrosäure bei 288°, den ihres Aethyläthers bei 139° gefunden. Auch er hat, nach den Vorgang von Baeyer, die Trennung der beiden Säuren durch Ueberführen in die Aethyläther bewirkt und die Aether mit einem Gemisch gleicher Theile Schwefelsäure, Eisessig und Wasser verseift. Durch Zusammenbringen der fein gepulverten Säure mit Brom erhält man die *p*-Nitrophenyldibrompropionsäure, welche ziemlich leicht in Wasser löslich ist, sich aber beim Kochen mit Wasser zersetzt, sich ferner leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Eisessig, schwer in Benzol, kaum in Ligroïn löst, aus Eisessig in rhombischen, an der Luft undurchsichtig werdenden Prismen krystallisirt und bei 217—218° schmilzt. Das Kalksalz enthält 9½ pCt. H_2O und bildet kreuzweis durchwachsene Nadeln, das Barytsalz bildet klinorhombische Prismen, das Natronsalz leicht lösliche schimmernde Blättchen. Alle diese Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser. Durch concentrirte Natronlauge wird das Natronsalz schon bei gewöhnlicher Temperatur in

Nitrophenylpropiolsäure übergeführt. Sobald alles Salz sich in der Lauge gelöst hat, säuert man an und nimmt die ausgeschiedene Säure zur Trennung von etwas zurückgebildeter Nitrozimmtsäure in Aether auf. Die Aetherificirung der Nitrophenyldibrompropionsäure mittelst Alkohol und Salzsäure gelingt nicht. Man erhält dagegen den Aether leicht aus Nitrozimmtsäureäther und Brom. Der Schmelzpunkt des nicht ganz reinen Aethers wird zu 113—116° angegeben. Die Nitrophenylpropiolsäure wurde durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge zu einer heissen alkoholischen Lösung des eben erwähnten Nitrophenyldibrompropionsäureäthers bis zur bleibenden alkalischen Reaktion (ein weiterer Zusatz von Lauge ist schädlich), Verdünnen mit viel Wasser und Fällen der Säure aus dem Filtrat durch Salzsäure dargestellt. Sie schmilzt nach Drewsen bei 198°, indem sie zugleich unter Braunfärbung und plötzlicher Gasentwickelung sich zersetzt. Ihr Kalksalz bildet feine Nadeln, ihr Barytsalz ist schwer löslich und die Säure selbst hat in hohem Maasse das Bestreben, sich zu ätherificiren. Der Aethyläther, $C_9H_4NO_4 . C_2H_5$, bildet flache, bei 126° schmelzende Nadeln. Bringt man die Propiolsäure in eine Atmosphäre von Brom, so nimmt sie 2 Atome Brom auf und liefert eine Nitrodibromzimmtsäure, $C_9H_5Br_2NO_4$, die bei 176° zu erweichen beginnt, bei 179—180° schmilzt und dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigt wie das Bromid der *p*-Nitrozimmtsäure. In gleicher Weise entsteht aus dem Propiolsäureäther ein Dibromid, welches bei 85—86° schmilzt und dem Aether des Nitrozimmtsäurebromids in seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht. Durch Kochen mit Wasser wurde die Nitrophenylpropiolsäure in Nitrophenylacetylen, $C_8H_5NO_2$, übergeführt, dessen Schmelzpunkt bei 152° liegend gefunden wurde. Erwärmt man die Nitrophenylpropiolsäure mit Schwefelsäure auf 100°, so bildet sich unter Kohlensäureentwickelung und Addition von H_2O *p*-Nitroacetophenon, $C_6H_4NO_2 . COCH_3$, welches, mit Wasser gefällt, mit Soda gewaschen und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bei 80 bis 81° schmilzt und beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid *p*-Nitrochlorstyrol, $C_6H_4NO_2 . CCl . CH_2$, das aus Ligroïn in hellgelben feinen Nadeln krystallisirt, liefert. Durch Zinn und Salzsäure wurde das Nitroacetophenon in die Amidoverbindung übergeführt, welche in heissem Wasser leicht löslich ist, bei 106° schmilzt und mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz giebt. Auch das Zinndoppelsalz ist in Salzsäure schwer löslich. Pinner.

Ueber die Oxydation des Pyrogallols in saurer Lösung von Ph. de Clermont und P. Chautard (*Compt. rend.* 94, 1189). Durch Oxydation des Pyrogallols in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat hat Aimé Girard das Purpurogallin in braunrothen Nadeln erhalten. Er hat demselben die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_9$ zugeschrieben.

Später hat Wichelhaus (*diese Berichte* V, 848) denselben Körper aus Pyrogallol mittelst Chromsäure erhalten, seine Zusammensetzung aber zu $C_{18}H_{14}O_9$ angegeben. Verfasser haben jetzt das Purpurogallin in grösserer Menge mittelst Silbernitrat dargestellt und die von Girard angegebene Zusammensetzung desselben als die richtige gefunden. Sie haben nicht nur das Purpurogallin selbst, sondern auch die Natrium- und Baryumverbindung, Bromderivate, die Aethyl- und Acetylverbindung analysirt und durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Kohlenwasserstoffe mit 10 C. daraus erhalten. Nach ihrer Ansicht hat Wichelhaus keine reine Substanz in Händen gehabt, denn ausser dem Purpurogallin entstehen in derselben Reaktion noch zwei Verbindungen, von denen die eine das von Wichelhaus a. a. O. beschriebene Pyrogallochinon, $C_{18}H_{14}O_8$, ist. Die zweite Verbindung ist noch nicht untersucht worden. Pinner.

Ueber das Purpurogallin von Ph. de Clermont und P. Chautard (*Compt. rend.* 94, 1362). Das durch Oxydation des Pyrogallols entstehende Purpurogallin, mit dessen Untersuchung die Verfasser seit längerer Zeit beschäftigt sind, krystallisirt aus Alkohol in braunen sammetartigen Nadeln, schmilzt bei 256° und sublimirt unter Zersetzung bei wenig höherer Temperatur. Das Natronsalz, $C_{20}H_{12}Na_4O_9$, ist sehr zerfliesslich und sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich und krystallisirt schwierig in prismatischen Nadeln. Mit Chlorbarium giebt es einen fast unlöslichen Niederschlag, $C_{20}H_{12}Ba_2O_9$. Durch wässeriges Ammoniak wird Purpurogallin erst grün, dann blau, dann hellgelb gefärbt. In eisessigsaurer Lösung wird es durch Brom in Tetrabrompurpurogallin, $C_{20}H_{12}Br_4O_9$, übergeführt, das in hellrothen durchsichtigen Nadeln sich ausscheidet, an der Luft schnell sich schwärzt, bei 202—204° schmilzt, durch Basen zersetzt wird und sich ausser in Wasser in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löst. Mittelst Chlor und Jod erhält man analoge Produkte. Durch Erwärmen mit Schwefelsäure geht das Purpurogallin unter Erzeugung von schwefliger Säure in Oxypurpurogallin, $C_{20}H_{12}O_{10}$, über, welches in langen braunen Nadeln krystallisirt und mit Ammoniak sich violett, mit Kali und Natron blau färbt. Stärkste Jodwasserstoffsäure reducirt das Purpurogallin beim Erhitzen zu einer Reihe von Kohlenwasserstoffen, $(C_{10}H_{14})n$, von denen der eine bei 195°, ein zweiter oberhalb 360° und ein dritter bei der Schmelztemperatur des Glases destillirt. Endlich liefert das Purpurogallin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler ein Tetraacetat, $C_{20}H_{12}O_9(C_2H_3O)_4$, welches aus Alkohol in glänzenden braunen Nadeln krystallisirt, bei 186° schmilzt und bei wenig höherer Temperatur sublimirt. Pinner.

Ueber die Oxydation des Pyrogallols bei Gegenwart von Gummi arabicum von Ph. de Clermont und P. Chautard (*Compt. rend.* 94, 1254). Als die beste Methode zur Darstellung des Purpuro-

gallins haben die Verfasser die von Struve (*Ann.* 168, 160) aufgefundene Oxydation des Pyrogallols durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Gummi arabicum erkannt. Man lässt 10 g Pyrogallol in wenig Wasser gelöst mit 500 ccm einer 10procentigen Gummilösung längere Zeit (2 Monate) in sehr geräumigem Kolben stehen, fügt viel Wasser hinzu, decantirt vom Niederschlag, wäscht letzteren durch Decantation und filtrirt. Ausbeute 67 pCt. vom Gewicht des Pyrogallols.

Plmer.

Zur Kenntniss des Cotarnins von E. v. Gerichten (Zweite Abhandl. *Ann.* 212, 165—202). In Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Cotarnin (vergl. *diese Berichte* XIV, 310 und 2832) suchte Hr. v. Gerichten zunächst die Frage zu lösen, ob im Bromtarconin, $C_{11}H_8BrNO_3$, die Sauerstoffatome in betaïn- oder lactonartiger Bindung sich befinden und er hat deshalb das Bromtarconin mit Jodmethyl und Jodäthyl vereinigt und die so entstandenen Methyl- beziehungsweise Aethylbromtarconiumjodide mit Barythydrat gekocht. Dabei entstand unter Entwickelung von Formaldehyd das Baryumsalz der Methyl-, beziehungsweise Aethylbromtarconinsäure, $C_{11}H_{10}BrNO_3$ und $C_{12}H_{12}BrNO_3$, so dass betaïnartige Bindung der Sauerstoffatome im Bromtarconin nicht angenommen werden kann. Die Methylbromtarconinsäure liefert ihrerseits beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Chlormethyl und Bromwasserstoff das Chlorhydrat der Tarconsäure, $C_{10}H_7NO_3 . HCl$. Dieselbe Tarconsäure entsteht auch aus der Aethylbromtarconinsäure in analoger Reaktion.

Das Methylbromtarconiumjodid, $C_{11}H_8BrNO_3 . CH_3J$, entsteht erst beim Erhitzen der Componenten im Wasserbad und krystallisirt in gelben, glänzenden, leicht löslichen Nadeln. Es bräunt sich bei 170° und schmilzt unter Gasentwickelung bei 203—204°. Mittelst Chlorsilber wurde aus dem Jodid das Chlorid und aus diesem das Platinsalz (gelber krystallinischer Niederschlag), ferner mittelst Silberoxyd das Oxydhydrat in kleinen orangerothen, stark alkalisch reagirenden Nadeln erhalten. — Das Aethylbromtarconiumjodid, $C_{11}H_8BrNO_3 . C_2H_5J$, bildet lichtgelbe Nadelbüschel und schmilzt unter Zersetzung bei 205—206°. Die höheren Alkyljodide vereinigen sich mit Bromtarconin nur schwierig und unter starker Harzbildung. Durch Kochen der beiden Jodide oder Oxydhydrate mit Barytwasser erhält Verfasser die Baryumsalze der Methyl- oder Aethylbromtarconinsäure als schweren, gelben Niederschlag, der mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Aus der Lösung wurden alsdann die beiden Säuren durch Natriumbicarbonat gefällt. Die Methylbromtarconinsäure, $C_{11}H_{10}BrNO_3$, krystallisirt aus heissem Wasser mit $2H_2O$ in kurzen, gelben, glänzenden Prismen, die kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol, nicht in Aether löslich sind, bei 215° sich dunkel färben, bei 223° schmelzen

und sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze liefern. Das Chlorhydrat bildet leichtlösliche Nadelbüschel, das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{10}BrNO_3 . HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag; das Natronsalz bildet leicht lösliche, hellgelbe Nadelsterne, das Kupfersalz $(C_{11}H_9BrNO_3)_2Cu$ ist ein in Essigsäure unlöslicher, grüngelber, voluminöser Niederschlag und das oben erwähnte Baryumsalz, $(C_{11}H_9BrNO_3)_2Ba$, scheint durch anhaltendes Kochen mit Wasser zersetzt zu werden. Mit Bleiessig giebt die wässerige Lösung erst nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag, mit Eisenchlorid einen rothbraunen Niederschlag, der in überschüssigem Eisenchlorid oder bei gelindem Erwärmen sich intensiv violett färbt. Mit Bromwasser liefert die Säure kein Cuprin. — Die Aethylbromtarconinsäure, $C_{12}H_{12}BrNO_3$, enthält ebenfalls $2H_2O$, ist etwas leichter in Wasser löslich und schmilzt bei 223—225°. Das Chlorhydrat bildet gelbweisse Nadelbüschel, das Platinsalz ist ein gelber, das Kupfersalz, $(C_{12}H_{11}BrNO_3)_2Cu$, ein gelbgrüner, flockiger Niederschlag. Eisenchlorid giebt dieselbe Reaktion wie mit der homologen Säure. — Die Tarconsäure, $C_{10}H_7NO_3$, scheidet sich als Chlorhydrat beim Erhitzen der beiden Tarconinsäuren mit Salzsäure auf 150° nach dem Erkalten in braungelben, langen, glänzenden Prismen ab, die schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, sehr schwer in heissem, gar nicht in kaltem Alkohol löslich sind. Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung geht dieses Chlorhydrat anscheinend unter Aufnahme von Wasser in ein leicht lösliches Salz über. Die Tarconsäure reducirt Silberlösung und giebt mit Eisenchlorid tief rothbraune Färbung. Mit Kupferacetat giebt sie erst nach einiger Zeit einen braunen Niederschlag. Die freie Säure, mit Natriumbicarbonat darstellbar, bildet gelbe, an der Luft schnell sich braunfärbende Nadeln. — Dem durch Erhitzen von Bromtarconin mit Wasser auf 130° entstehenden Tarnin (s. *diese Berichte* XIV, 315) schreibt Hr. Gerichten jetzt die Zusammensetzung $C_{11}H_9NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ zu. Beim Erwärmen auf 110° verliert es $2H_2O$ und geht in $C_{22}H_{16}N_2O_7$ über. Das Platinsalz, $(C_{11}H_9NO_4HCl)_2PtCl_4$, ist ein gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag, der aus concentrirter Salzsäure in langen Nadeln krystallisirt.

Dem Cupronin (vergl. a. a. O.) wird jetzt die Formel $C_{20}H_{18}N_2O_6$ gegeben (früher $C_{21}H_{18}N_2O_6$). Ferner wird für die Verbindung $C_{20}H_{16}N_2O_6$ der Name Nartin in Nartinsäure umgewandelt. — Auf die den Schluss der Abhandlung bildenden, theoretischen Deduktionen muss verwiesen werden. Pinner.

Ueber einen isomeren Dichlorcampher von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 94, 1360). Verfasser, welcher vor Kurzem einen durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische Campherlösung erhaltenen Dichlorcampher beschrieben hat (vergl. *diese Berichte* XV, 1085) hat

aus der Mutterlauge durch Wasser einen zweiten Dichlorcampher isolirt, der äusserst leicht in Alkohol löslich ist und daraus schlecht krystallisirt, ebenfalls sehr leicht in Aether und Chloroform sich löst, bei 70° erweicht, bei 77° schmilzt und das Drehungsvermögen $(\alpha)_j$ = + 57.4° (in Alkohol gelöst), = + 60.6° (in Chloroform gelöst) besitzt. Durch lange andauernde Wirkung des Chlors geht der früher beschriebene α-Dichlorcampher in diesen β-Dichlorcampher über.

Planer.

Ueber die Formen des Bibromcamphers hat V. v. Zepharovich (*Monatsh. für Chemie* 3, 231—236) in krystallographischer und optischer Beziehung eine ausführliche Beschreibung gegeben. Planer.

Ueber einige Bedingungen der Bildung des Wasserstoffhyperoxyds bei der Oxydation von Terpenen von W. Radulowitsch (*J. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1882 (1) 176). Bekanntlich besitzen die Terpentinöle die Fähigkeit Sauerstoff zu absorbiren, wobei unter anderen Oxydationsprodukten auch Wasserstoffhyperoxyd entsteht, das durch Chromsäure nachgewiesen werden kann. Zur Darstellung des Wasserstoffhyperoxyds auf diese Weise benutzt Verfasser 3—6 L fassende Gefässe, die nach oben hin breiter werden und die am Boden mit einem Krahne versehen sind, um das Wasser, welches das sich bildende Hyperoxyd auflöst, bequem ablassen zu können. Die Bildung des Hyperoxyds wird durch öfteres Schütteln des Gemenges von Terpentinöl und Wasser oder auch durch Einblasen von Luft bedeutend beschleunigt. Zur quantitativen Bestimmung wurden cylinderförmige Gefässe von 250 cc Inhalt benutzt, und zu den Versuchen 20—100 ccm Terpentinöl und 50—200 ccm Wasser angewandt. Von dem entstehenden »Terpentinöl-Wasser« wurden immer 3—5 ccm genommen, mit Aether verdünnt, Chromsäure zugesetzt und dann nach der Intensität der Färbung colorimetrisch die Menge des Hyperoxyds abgeschätzt. Am vortheilhaftesten ist es, Tereben anzuwenden, das fast zweimal schneller als Terpentinöl Sauerstoff absorbirt. In den Versuchen kann nicht Tereben angewandt werden, das schon längere Zeit gestanden hat, da in demselben schon sofort nach dem Zusatz von Wasser das Hyperoxyd entdeckt werden kann. Solches Tereben oder Terpentinöl muss daher vorher mit Wasser ausgewaschen werden. Einen sehr wesentlichen Einfluss auf die Entstehung des Hyperoxyds übt die Temperatur aus. So z. B. kann bei 18—25° in dem Terebenwasser nur am zweiten Tage Hyperoxyd nachgewiesen werden, während bei 80—90° die Reaktion mit Chromsäure schon nach ¾—1 Stunde deutlich auftritt. Ob Luft oder reiner Sauerstoff angewandt wird, ist ziemlich gleichgültig. Beim Behandeln des Terebenwassers mit Platinmohr wird das Hyperoxyd zerstört, indem Sauerstoff entweicht. Aus 48 ccm Terebenwasser, zu dem 0.2 g Platinmohr zugesetzt waren, wurden z. B. in ¾ Stunden 16 ccm Sauerstoff erhalten. Ihr Ende

erreicht die Zersetzung erst nach vielen Stunden. Das Platinmohr kann durch Blut ersetzt werden, nur geht dann die Reaktion bedeutend langsamer vor sich. Aus 35 ccm Terebenwasser und 15 ccm Blut wurden in 24 Stunden 16 ccm Sauerstoff erhalten, wobei der Blutkuchen an der oberen Wand des Rohres hängen blieb. Als nach Verlauf eines Monats derselbe herausgenommen wurde, so war keine Spur von Fäulniss zu bemerken, wodurch also die antiseptischen Eigenschaften des Terebenwassers offenbart sind. In Gegenwart von Alkalien oxydirt das Wasserstoffhyperoxyd die organischen Stoffe des Terebenwassers. Schneller als durch Platinmohr wird das Wasserstoffhyperoxyd im Terebenwasser durch Bleihyperoxyd zersetzt. Das Hyperoxyd des Terebenwassers kann ungefähr 2 Monate und auch länger aufbewahrt werden. Das Licht übt keinen merklichen Einfluss auf die Zersetzung aus. Auch beim Erwärmen wird das Terebenwasser nur schwierig zersetzt. Jawein.

Chemische Studien über verschiedene Produkte aus Uruguay von Sacc (*Compt. rend.* 94, 1256). Es werden Analysen von den Blättern des Kautschukbaums (*Ficus elastica*), des Campherbaums (*Laurus camphora*), einer blaublüthigen Wicke und der *Alsine media*, sämmtliche Pflanzen in Uruguay wachsend, mitgetheilt. Pfuner.

Ueber die Löslichkeit des gallussauren Aluminiumsalzes in Wasser von A. Lidow (*J. d. russ. phys.-chem. Ges.* 1882 (1) 195). Das gallussaure Aluminium ist in kaltem Wasser löslicher, als in warmem, und zwar lösen 100 Theile Wasser:

bei + 20°	2.02	Theile	des	Salzes
» + 40°	1.43	»	»	»
» + 60°	0.99	»	»	»
» + 80°	0.87	»	»	»
» + 100°	0.84	»	»	»

Jawein.

Ueber Anilinschwarz von G. Witz (*Bulletin de Rouen* 1881, 206); besprochen von Lauber und A. Steinheil (*Dingl. polyt. Journ.* **244**, 157). Möbelstoffe, auf denen sich das Vanadiumschwarz in Folge unrichtiger Zusammensetzung der Färbemischung nicht völlig entwickelt hatte, konnten, obwohl schon 14 Tage seit der Procedur verstrichen waren, durch nachträgliche Behandlung mit einer Vanadiumlösung von 0.01 g im Liter (d. h. ca. 10facher Gehalt gegen die ursprünglich angewandte Mischung) vollständig fertig gestellt werden. (Die Referenten erhielten in ähnlichem Falle abweichende Resultate) — In einem anderen Fall ergab sich, dass die Entwicklung des Vanadiumschwarz durch die Gegenwart von Dampfblau (Ferrocyanzinn neben löslichem Ferrocyankalium enthaltend) gestört worden war, und zwar zeigten die weiteren Versuche, dass das letztere Salz in der Menge von 0.3 g

zu 1 L Schwarz gefügt, am stärksten schädigt; doch lässt sich auch in diesem Falle die Entwicklung des Schwarz nachträglich durch Klotzen mit Vanadinlösung hervorrufen. — Rhodanammonium in grösseren Dosen verzögert, resp. erschwert die Entstehung des Vanadiumschwarz (in viel höherem Maasse ist das nach Lauber und Steinheil bei Rhodankalium dem Kupferschwarz gegenüber der Fall). Kaliumferrocyanür kann mit gebrannter Stärke, Gummi u. s. w. vermischt, als Reservage gegen Anilinschwarz dienen: man erhält je nach den Bedingungen weiss, grau, violett-grau, braun. Aehnlich lässt sich Albuminlösung, Cachou, Tannin, Natriumhyposulfit, Natriumacetat u. s. w. verwenden; am besten ist es, je 300 g der beiden letzteren Salze in 1 L Dextrinwasser gelöst zu benutzen. — In den bei dem Thomas-Gilchrist'schen Verfahren entfallenden basischen Schlacken ist auf den Eisenwerken zu Creusot eine neue Quelle für das kostbare Vanadium gefunden worden: sie enthalten im Mittel 1, nach dem Sortiren 2 pCt. Vanadium. Daraus stellt man eine nicht reine, aber für Färberzwecke brauchbare Vanadinlösung wie folgt dar: 100 g fein gepulverte Schlacken werden mit 200 g Wasser angerührt und mit 200 g Salzsäure (21° B) zersetzt, was oberhalb 70° unter Kieselsäureabscheidung rasch von Statten geht; alsdann fügt man 600 ccm Wasser hinzu, filtrirt und erhält eine blaue, unveränderliche Vanadiumlösung. 1 g Vanadium = 53.2 g Schlacke zu 1.88 pCt. Va genügt für 1000 L Druckfarbe. Gabriel.

Analytische Chemie.

Ueber eine Modification der Mohr'schen Bürette zum Gebrauche für ätzende Lösungen von N. H. Darton (*Americ. Chem. Soc.* III, 124). Die bereits in der ersten Auflage von Mohr's Titrirmethode Seite 29 mit Recht abfällig beurtheilte Bürette mit Quetschhahnverschluss am oberen Ende wird vom Verfasser als neu und »in jeder Hinsicht vollkommen« angepriesen. Schertel.

Ueber die Bestimmung des Phosphors in Eisen von J. Lawrence Smith (*Chem. News* 45, 195—196). Bringt in umständlicher Ausführung seit vielen Jahren bekanntes. Schertel.

Analyse von Eisenerzen, welche Phosphorsäure und Titansäure gemeinschaftlich enthalten von Thomas M. Drown und P. W. Shimer (*Americ. Chem. Journ.* 4, 1—7). Wird ein Titansäure und Phosphorsäure haltendes Erz in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Abscheidung von Kieselsäure eingedampft und wieder gelöst, so bleibt eine unlösliche Verbindung von phorphorsaurer Titansäure im Rück-

stande. Dieselbe wird mit kohlensaurem Natron geschmolzen und mit Wasser ausgelaugt, welches titansaures Natron zurücklässt, phosphorsaures und kieselsaures Salz aber in Lösung bringt. (Siehe H. Rose, *Handbuch d. analyt. Chem.* 6. Auflage, 536, d. Ref.) Die Trennung von Phosphorsäure und Kieselsäure geschieht auf übliche Weise. Die von der rückständigen Kieselsäure u. s. w. abfiltrirte salzsaure Lösung wird auf ein geringes Volum eingeengt, mit hinreichender Menge Salpetersäure versetzt, um alle Salzsäure durch Eindampfen wegzutreiben, die salpetersaure Lösung mit molybdänsaurem Ammon gefällt, und der Niederschlag auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak gelöst, wobei man meist ein trübes Filtrat und einen gelatinösen Rückstand erhält. Sowohl dieser, als auch die — in der Wärme sich gut absetzende — Trübung enthalten nach Angabe der Verfasser wiederum Phosphorsäure und Titansäure. Meistens scheidet sich schon beim Eindampfen der ursprünglichen salzsauren Lösung ein Niederschlag ab, welcher durch Zusatz von Salpetersäure und andauerndes Erwärmen nicht immer gelöst werden kann. Auch dieser enthält Phosphorsäure und Titansäure und muss, wie die vorerwähnten Ausscheidungen, durch Schmelzen mit Natriumcarbonat geschieden werden. Wird zur Bestimmung der Titansäure eine besondere Partion des Erzes mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen und die gelöste Schmelze gekocht, so fällt auch hierbei die Verbindung von Phosphorsäure, Titansäure und Eisenoxyd.

Schertel.

Zur massanalytischen Bestimmung des Zinks mittelst Ferrocyankalium von Robert W. Mahon (*Americ. Chem. Journ.* 4, 53—55). Die Angabe Fahlberg's (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 18, 379), dass die Resultate der Zinkbestimmung mittelst Ferrocyankalium durch die Gegenwart von Mangan nicht beeinträchtigt werden, erweist sich irrthümlich. Wenn man zu einer sehr verdünnten, wässerigen Lösung eines Mangansalzes Ferrocyankalium zusetzt, so entsteht ein Niederschlag nicht sofort, wohl aber bei Anwesenheit von Chlorammonium, d. h. unter den Bedingungen des Versuches. Es ist also eine Trennung des Mangans vom Zink durch Fällung des letzteren mittelst Schwefelwasserstoff aus stark essigsaurer Lösung nicht zu umgehen.

Schertel.

Bestimmung von Chlor mit Anwendung der Gooch'schen Filtration von David Lindo (*Chem. News* 45, 193—194). Mittheilung des Verfassers, dass es auch ihm gelungen ist, den Chlorgehalt des reinen Chlorkalium durch Wägung des gefällten Chlorsilbers richtig zu bestimmen und ausführliche Beschreibung aller hierbei von ihm geübten Handgriffe.

Schertel.

Analyse eines vegetabilischen Fettes von Friedr. Reinitzer (*Monatsh. f. Chem.* 3, 266). Verfasser hat ein Pflanzenfett, welches,

wie der mikroskopische Befund der das Fett verunreinigenden Pflanzenreste ergab, von einer Anacardiacee abstammt, untersucht und es aus 57.88 pCt. Stearin und 42.12 pCt. Oleïn bestehend gefunden. Das gereinigte Fett schmolz bei 41°. Pinner.

Studien über die photochemische Reaktion des Ferrioxalats von Jodin (*Compt. rend.* 94, 1315). Verfasser, welcher die bekannte durch das Licht bewirkte Zersetzung eines Gemisches von Eisenchlorid und Oxalsäure ($Fe_2Cl_6 + C_2H_2O_4 = 2FeCl_2 + 2HCl + 2CO_2$) zu pflanzenphysiologischen Zwecken, um den Pflanzen die erforderliche Kohlensäure zu liefern, benutzt, hat gefunden, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Zersetzung sehr verschieden stark ist, je nach der Concentration der Flüssigkeiten (so entwickelt eine Lösung, welche $^1/_2$ Aeq. Fe_2Cl_6 und $^1/_2$ Aeq. $C_2H_2O_4$ im Liter enthält, nur den sechsten bis fünften Theil der Kohlensäure, wie eine Lösung, welche je 3 Aeq. von jedem enthält), dass ferner ein Ueberschuss von Eisenchlorid die Zersetzung sehr herabdrückt (von zwei dieselbe Menge Oxalsäure enthaltenden Lösungen entwickelt diejenige, welche die doppelte Menge Fe_2Cl_6 enthält, nur 15 pCt. CO_2) und dass endlich ein theilweiser Ersatz der Oxalsäure durch Weinsäure die Kohlensäureentwickelung vermindert. Auch Absorption der Wärmestrahlen findet durch dies Gemisch von Fe_2Cl_6 und $C_2H_2O_4$ in hohem Masse statt, so dass dasselbe eine um 5—6° höhere Temperatur annimmt, als eine etwa gleich gefärbte Lösung von Uranylnitrat oder Kaliumbichromat. Pinner.

Studien über das Verhalten der Acetate des Chroms, Eisens und Aluminiums von B. Reinitzer (*Monatshefte für Chem.* 3, 249 bis 264). Um den Einfluss der Gegenwart von Chromoxydsalzen bei der Fällung von Eisenoxyd und Thonerde durch Kochen mit Natriumacetat kennen zu lernen, hat Verfasser das Verhalten der drei Acetate in reinem Zustande und in ihrer Mischung bei höherer Temperatur eingehend untersucht und dabei gefunden, dass die Fällung von Eisenoxyd und Thonerde bei Gegenwart von Chromoxyd in der Analyse überhaupt nicht mehr angewendet werden kann. Eine Chromoxydsalzlösung giebt auf Zusatz von Natriumacetat beim Kochen keine Fällung. Die Flüssigkeit nimmt nach kurzem Kochen beim Erkalten eine violette Farbe an und ist jetzt weder durch Alkalien, noch durch Ammoniak noch durch Schwefelammonium, noch durch die Phosphate oder Carbonate der Alkalien, noch durch Baryt oder Bariumcarbonat in der Kälte fällbar. Durch Alkalien wird die Lösung grün und verwandelt sich innerhalb 12 Stunden in eine grüne Gallerte, durch Ammoniak wird sie innerhalb 48 Stunden in eine violette Gallerte verwandelt. Beim Kochen treten die Fällungen durch die oben erwähnten Reagentien (mit Ausnahme von Natriumphosphat) sofort oder nach kurzer Zeit ein. Eine solche durch Kochen mit

Natriumacetat gegen die gebräuchlichen Fällungsmittel passiv gemachte Chromoxydlösung vermag nun ihrerseits einer gewissen Menge von Eisen- oder Aluminiumacetat dieselbe Passivität gegen genannte Reagentien mitzutheilen, nur durch Schwefelammonium erfolgt langsam vollständige Fällung des Eisens. Um alle einschlägigen Verhältnisse genau zu ermitteln, hat Verfasser sich bemüht, von den reinen Acetaten der drei Oxyde auszugehen. Essigsaures Chromoxyd konnte nur in der Weise alkalifrei erhalten werden, dass reines schwefelsaures Chromoxyd, aus Chromsäureanhydrid und schwefliger Säure dargestellt, mit einem kleinen Ueberschuss von Bleiacetat versetzt und die nach mehrtägigem Stehen filtrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit wurde. Beim Verdunstenlassen dieser Lösung im Vacuum erhält man eine violettschwarze, glasglänzende, amorphe Masse, die in Wasser mit purpurvioletter Farbe löslich ist. Wird dagegen die Lösung gekocht, so bekommt sie nach dem Erkalten einen Stich ins Grüne, während sie beim Eindampfen im Wasserbad eine smaragdgrüne amorphe Masse liefert, die in Wasser mit rein grüner Farbe sich löst. Eine so erhaltene grüne Lösung wird durch Kochen mit einem Ueberschuss von Natriumacetat nach dem Erkalten purpurviolett. Sowohl die grünen wie die violetten Chromacetatlösungen zeigen Reagentien gegenüber dasselbe Verhalten wie die mit Natriumacetat versetzten anorganischen Chromoxydsalze, so dass die oben erwähnte Passivität gegen Fällungsmittel auch dem Chromacetat allein zukommt. — Reines, vollkommen alkali- und ammonfreies Ferriacetat konnte nur auf die Weise dargestellt werden, dass reines Eisenchlorid mit überschüssigem Ammoniak in der Kälte versetzt, das entstandene Ferrihydrat mit heissem Wasser ausgewaschen (heiss gefälltes Ferrihydrat ist unlöslich in Essigsäure) und in warmem Eisessig gelöst wurde. Die so erhaltene blutrothe Lösung kann im kochenden Wasserbad eingedampft werden, ohne dass das Ferriacetat seine Wasserlöslichkeit einbüsst, sie kann ferner stundenlang gekocht werden, ohne auch nur eine Opalisirung zu zeigen; setzt man aber ein anderes Salz, besonders ein Alkaliacetat hinzu, so fällt schon beim ersten Aufkochen die gesammte Menge des Eisens nieder. Gleichwohl hat die reine Ferriacetatlösung durch das Kochen eine chemische Veränderung erlitten, denn die vollständig erkaltete Lösung lässt auf Zusatz von Alkaliacetat oder von einer Säure sofort das Eisen herausfallen. — Aluminiumacetat wurde wie das Chromacetat aus reinem Aluminiumsulfat und Bleiacetat dargestellt. Die Lösung verträgt das Eindampfen auf dem Wasserbad nicht, ohne einen unlöslichen Rückstand zu liefern. Dagegen kann die Lösung bei Ersatz des verdampfenden Wassers stundenlang gekocht werden, ohne eine Fällung zu geben. Dabei wird aber die Flüssigkeit opalisirend und dickflüssiger und giebt dann

mit Natriumacetat schon in der Kälte den gallertartigen Niederschlag. Dampft man aber die gekochte Flüssigkeit auf dem Wasserbad ein, so erhält man eine gummiähnliche Masse, die in kaltem Wasser sich langsam, aber vollständig löst und dann mit Natriumacetat in der Kälte keine Fällung giebt. Versetzt man eine grüne Chromacetatlösung mit wenig Eisenacetat und kocht das Gemisch, so fällt das Eisen heraus, setzt man aber zu einer violetten Chromacetatlösung Eisenacetat, gleichgiltig in welcher Menge, so tritt beim Kochen keine Fällung ein. Ebenso verhält sich die grüne Chromsalzlösung, wenn sie vorher für sich oder mit Natriumacetat gekocht worden ist. Aus solcher Lösung ist alsdann das Eisen auch durch die anderen fällenden Reagentien in der Kälte längere Zeit nicht fällbar. Plinner.

290. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

F. Wibel in Hamburg. Verfahren zur Verarbeitung der Stassfurter Kalisalze mittelst Amylalkohol. (D. P. 18226 vom 28. September 1881.) Dies Extractionsverfahren mittelst Amylalkohols beruht auf der ausserordentlichen Löslichkeit des Magnesiumchlorids und Calciumchlorids in Amylalkohol, in welchem Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumsulfat u. s. w. so gut wie ganz unlöslich sind, sowie darauf, dass der Amylalkohollösung die Salze durch einfaches Ausschütteln mit Wasser wieder entzogen werden können.

Das Rohsalz direkt oder der Rückstand der Lauge, welche von Kieserit, Steinsalz und anderen Verunreinigungen getrennt ist, wird mit Amylalkohol bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur (bis höchstens 100°) behandelt. Dadurch gehen in Lösung Magnesiumchlorid und -bromid, sowie Chlorcalcium. Ungelöst bleiben Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Kieserit und die Verunreinigungen. Aus diesem Rückstand wird durch unzureichende Lösung das Kaliumchlorid extrahirt und durch Krystallisation rein gewonnen. Der dem Kaliumsalz und ebenso dem restirenden Steinsalz etwa anhaftende Geruch der Amylalkoholreste geht beim Lösen in der Wärme oder aber bei dem nachherigen Darren ganz verloren. Die Amylalkoholmutterlauge mit den Magnesium- und Calciumsalzen wird mit Wasser, dem eventuell zur schnelleren Scheidung der Flüssigkeiten etwas Salzsäure zugesetzt werden kann, durchgerührt oder geschüttelt, worauf sich der Amylalkohol oben rein ansammelt, abgehoben und zu neuen Extractionen verwendet wird, während die darunter befindliche Salzlösung in gewöhnlicher Weise auf Magnesiumpräparate und Brom verarbeitet werden kann. Gegen Belästigung

durch Amylalkoholdämpfe kann man sich leicht schützen, da die zu der Extraction nöthige Temperatur weit unter dem Siedepunkt des Amylalkohols liegt, ja sogar auf die gewöhnliche Zimmerwärme reducirt werden kann, wenn man etwas grössere Mengen Amylalkohols in Arbeit nimmt.

James Webster in Solihull, Warvick. Verfahren zur Herstellung von Thonerde, besonders geeignet für die Aluminiumfabrikation. (Engl. P. 2580 vom 14. Juni 1881.) Ein Gemisch von Alaun mit $^1/_3$ Gaspech wird in einem Sodaofen auf etwa 250° erhitzt, bis alles Krystallwasser entwichen ist. Nach dem Erkalten und Zerkleinern wird die Masse mit einem Gemisch von 1 Raumtheil Salzsäure und 5 Wasser behandelt. Die Masse wird zu Haufen aufgeworfen. Wenn sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt, werden 5 pCt. Kohle zugemischt und die Masse dann mit Wasser zu einem dicken Brei zermahlen. Aus diesem werden Stücke geformt, die durch allmähliches Erhitzen bis auf 150° getrocknet werden. Die Stücke werden dann in einer verticalen Retorte erhitzt, in welche ein Strom von 2 Volumen Dampf und 1 Volumen Luft injicirt wird. Dadurch soll ein Destillat mit Schwefel, Eisenoxydsulfat und Salzsäure erhalten werden. Die calcinirte Masse wird mit Wasser ausgekocht; die Lösung auf Kaliumsulfat eingedampft, und Thonerde bleibt zurück.

Charles Girard und J. H. Pabst in Paris. Anwendung der Bleikammerkrystalle behufs Zersetzung der Wasserstoffverbindungen der Metalloide und schädlicher übelriechender Gase. (D. P. 18486 vom 26. August 1881.) Eine 5procentige Lösung von Bleikammerkrystallen in Schwefelsäure von 60° B. dient zur Desinfection von Hospitälern, Talgschmelzereien, Abortgruben u. dergl. Die Gase werden durch einen mit Coks gefüllten Thurm geleitet, wo sie der herabrieselnden Lösung begegnen. Da immer Wasserdampf zugegen ist, welcher von der Schwefelsäure absorbirt wird, so werden die Bleikammerkrystalle zersetzt und die salpetrigen Dämpfe zerstören die riechenden Gase.

A. Müller-Jacobs in Moskau. Verfahren zur Darstellung türkischrother Farblacke und Farbpulver aus Alizarin. (D. P. 18593 vom 10. September 1881.) Man löst in 1400 cbm Wasser 50 g Türkischrothöl, giebt 15 g 22procentiges Alizarin hinzu, ferner 0.2 g Tanin, bringt die Flüssigkeit langsam zur Siedehitze und versetzt sie nun allmählich in kleinen Portionen unter Umrühren mit 60 cbm einer Lösung von schwefelsaurer Thonerde von 1.1014 Volumen-Gewicht welche zuvor mit 22 pCt. krystallisirter Soda versetzt wurde. Man kocht nun fortgesetzt während einer Stunde; der Lack scheidet sich allmählich aus, was man durch Zugabe geringer Mengen Essigsäure befördern kann. Man wäscht den Niederschlag

wiederholt mit Aether, um überschüssige Fettsäure zu entfernen, trocknet und pulverisirt den prachtvoll carminrothen Rückstand oder reibt ihn mit Glycerin zusammen, um ihn als Pâte zu verwenden. Durch Verwendung verschiedener Alizarinsorten können bläuliche und und gelbliche Nüancen, durch Vermehrung oder Verminderung des Thonerdequantums können hellere oder dunklere Töne erzielt werden. Diese Lacke enthalten neben Alizarin und Thonerde noch gewisse Mengen Fettsäuren und Oel, welche durch Waschen mit Aether, Schwefelkohlenstoff, kaustischen Alkalien u. s. w. nicht zu entfernen sind; diese bedingt den Lüstre des Lackes. Von den Alizarinthonerdelacken unterscheiden sie sich durch ihre Beständigkeit gegen schwache Säuren und Alkalien. In feinster wässeriger Suspension zeigt der Farbkörper Dichroismus, ähnlich dem von Eosin, und eignet sich in diesem Zustande besonders unter Zugabe von Säuren zum Rosa-Färben, namentlich von Seide. Die so erhaltenen Farben sind vollständig lichtecht. Durch Verwendung von Eisenbeizen an Stelle der Thonerdelösungen können ähnliche violette, durch Alizarinblau an Stelle von Alizarin können entsprechende blaue Farbkörper erhalten werden.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Darstellung eines blauen Farbstoffes. (D. P. 18579 vom 1. Januar 1881.) Wenn das Methylorange oder Orangé III,

$$NaSO_3 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 . N(CH_3)_2,$$

mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium im Autoclaven auf 105 bis 110° erhitzt wird und die Masse dann gemäss der Lauth'schen Reaktion mit Eisenchlorid oxydirt wird, so bildet sich ein blauer Farbstoff, der in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich ist und Wolle und Seide direkt kornblumenblau färbt. Als Nebenprodukt bildet sich Sulfanilsäure.

Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst am Main. Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäuren resp. von Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsprodukten dieser Säure. (D. P. 18064 vom 19. Januar 1881.) Benzalchlorid wird mit Hülfe von Bleiacetat in Benzaldiacetat umgewandelt und dies wird durch Erhitzen mit Natriumacetat in Zimmtsäure und Essigsäure zerlegt. (Vgl. König, Engl. P. 289/1881, Heft 2.)

J. Adolf Reihlen in Stuttgart. Neuerung in der Weinbereitung und in der Verwendung der beim Keltern gewonnenen Traubenrückstände. (D. P. 17349 vom 4. Oktober 1881.) Der Erfinder hat schon seit längerer Zeit ein Verfahren eingeführt, nach welchem Gährungen durch Traubenhäute erregt werden, auf denen durch Waschen und Kochen alle Pilze getödtet worden sind. (D. P. 10945 vom 1. Januar 1880.) Es hat sich nun herausgestellt, dass die Traubenhaut ein überaus fruchtbares Feld für die Entwickelung des eigentlichen Gährpilzes bildet, besonders nachdem durch vorher-

gegangene Erhitzung die concurrirenden Arten getödtet worden sind. Zur Beseitigung dieser fremden Pilze genügt schon eine Temperatur von 60—70°. Der Erfinder benutzt nun die Gährkraft der so behandelten Traubenhäute zur Darstellung von kohlensaurem Wasser aus Zuckerwasser, von Limonaden, von s. g. Champagnerbier aus Bier und Zucker, von Bier aus Würze, von Trauben- und Obstwein. Die färbenden und aromatischen Bestandtheile der Traubenhäute werden von Wasser wenig, von Wein, Zuckerlösung und Säuren in weit erheblicherer Menge extrahirt. Durch Vergährung der Häute werden diese Theile nicht entfernt, wohl aber das die Trocknung hindernde Traubenmark, so dass dann eine Abwaschung mit kaltem Wasser hinreicht, um die Häute so zu reinigen, dass sie sich leicht trocknen lassen. Der Erfinder reichert nun durch Concentration den Most an Säure und Zucker an und verwendet diese dicke Flüssigkeit zur Extraction in der Wärme. Nach dem Abkühlen wird die Masse sammt den Häuten mit anderem Most zur Vergährung hingestellt. — Dies Verfahren der Weinveredelung scheint nicht ohne Bedeutung zu sein.

Gebr. Merck in Offenbach a/M. Wärmeschutzmasse für Dampfröhren u. dergl. (D. P. 18396 vom 28. October 1881.) Eine Mischung von Sägemehl und Stärke- oder Roggenmehlkleister.

A. B. Rodyk in London. Schutzanstrich gegen die Einflüsse von Seewasser, Salzwasser, Dämpfen und atmosphärischer Luft. (D. P. 18308 vom 11. September 1881.) Aus einer Kupferlösung wird mittelst Zink Kupfer niedergeschlagen. Dieses wird mit dem als *Va-ni-shi* bekannten Saft des chinesischen Oelfirnissbaumes (*Elaeococcus Vernicis Juss.*) vermischt und dient so als Anstrich.

Pierre Py in Meurad, Algier. Herstellung von künstlichen Steinen aus Rückständen von der Kaustificirung der Seifensiederlauge. (D. P. 18420 vom 18. October 1881.) Die Rückstände werden unter hydraulischem Druck zu Bausteinen gepresst, wobei für die Seifenfabrikation benutzbare Aetzlauge abläuft. Die Steine lässt man zur Erhärtung einige Tage an der Luft liegen. Steine zum Pflastern der Fussböden von Räumen erhält man, indem man die Rückstände mit etwas Cement anmacht und presst.

Otto Kall in Heidelberg. Untergrund für Oelfarbenanstrich. (D. P. 18307 vom 1. September 1881.) Zu zehn Theilen geschlagenem Blut mischt man einen Theil zu Staub zerfallenen Kalk. Nach längerem Stehen entfernt man die an die Oberfläche getretenen unreinen Theile. Man sticht die feste Masse von dem kalkigen Bodensatz ab, rührt diesen mit Wasser auf, lässt absitzen und giesst die klare Flüssigkeit zu der festen Masse. Man lässt diese Masse 10 bis 12 Tage ruhig stehen, nachdem man zuvor eine Lösung von übermangansaurem Kali hinzugefügt hat. Die Mischung wird mit Wasser auf die Consistenz eines dünnflüssigen Leimwassers gebracht.

Otto Licht in Magdeburg. Aufbesserung von Rübensäften. (D. P. 18392 vom 13. September 1881.) Dem Rübensaft wird vor der Behandlung mit Kalk oder Kohlensäure Chlorbaryum zugesetzt. Es soll dadurch die Bildung von Alkalisalzen der organischen Säuren vermieden werden. Dagegen entstehen Chloralkalien, welche nicht wie die ersteren Melassebildner sind.

E. A. Schott in Kreiensen. Reinigung des Rübensaftes. (D. P. 17882 vom 27. August 1881.) Dem wie bisher gereinigten Rübensaft wird, nachdem derselbe, wenn nöthig, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt ist, eine solche Menge Gyps zugesetzt, dass auf jeden Gewichtstheil Kali, den der Saft nach analytischer Feststellung enthält, 0.593 Gewichtstheile Kalk kommen, und beides an Schwefelsäure gebunden ist. Es wird darauf eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd hinzugefügt, um so mehr, je mehr Gummigallerte der Saft enthält. Beim Kochen scheiden sich dann ein brauner Niederschlag, sowie blättrige Krystalle auf dem Boden beziehungsweise der Oberfläche der Flüssigkeit ab, welche durch Filtriren des Saftes über Torfkohle abgeschieden werden. — Der so gereinigte Saft wird auf bekannte Weise eingekocht, wobei sich ein dicker Schaum auf der Oberfläche abscheidet. Der darunter befindliche Saft wird in Krystallisationsgefässe abgelassen, in welchen der sämmtliche krystallisirbare Zucker auskrystallisirt. — Aus der durch die bisherige Fabrikation erhaltenen Melasse kann durch eine der beschriebenen gleiche Behandlungsweise der krystallisirbare Zucker erhalten werden.

Herm. Angerstein in Düsseldorf. Anwendung von überhitztem Wasserdampf bei der Darstellung von Flusseisen und Flussstahl in Flammöfen. (D. P. 18033 vom 5. Juli 1881.) Wasserdampf von mindestens 600—700° C. wird bei Benutzung eines Ofens von vier bis fünf Tonnen Fassung durch eine Düse von circa 10 mm Durchmesser, welche ein halbes Meter vom Metallbade entfernt bleibt, eingeführt. — Gleichzeitig mit dem erhitzten Wasserdampf kann Wind auf oder in die Schmelzmassen geblasen werden.

Berichtigungen:

Jahrgang XV, No. 2, S. 250, Z. 15 v. u. lies: »Dibenzylthymol« statt »Benzylthymol«.
» » » » » 250, » 10 v. u. lies: »Der Dibenzylthymol« statt »Der Benzylthymol«.
» » » 8, » 1159, » 10 v. u. lies: »Acroleinureïd« statt »Acroleinharnstoff«.
» » » » » 1160, » 11 v. u. lies: »49.01« statt »40.01«.
» » » 9, » 1269, » 1 v. o. lies: »Benzil« statt »Benzyl«,
» » » » » 1269, » 12 v. o. lies: »Benzil« statt »Benzyl«.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Juni 1882 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

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

Sitzung vom 26. Juni 1882.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Prof. Dr. Max v. Pettenkofer, München;
Paul Ehestädt, Berlin;
Dr. Julius Domać, Wien;
Dr. Pauli, Höchst a./M.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Apotheker Dr. Hornemann, Waisenhaus-Apotheke, Hallea./S. (durch E. Schmidt und G. Baumert);

Vincenz Wachter, cand. chem., Würzburg (durch Ferd. Bergmann und Carl Bauer);

Hermann Reinherz, Spitalstr. 7,
Nicolaus v. Czarnomski, Bahnhofstr. 10,
} Karlsruhe (durch K. Birnbaum und W. Kelbe);

Ernst Nägeli, Hirschengraben 64, Zürich (durch V. Meyer und E. Knecht);

Gustav Müller,
Jacques Perl,
} Universit.-Laborat., Berlin (durch Ferd. Tiemann und W. H. Max Müller);

Richard Michael, Schlettergasse 9, Leipzig (durch A. Hantzsch und R. Behrend);

Dr. B. S. Burton, Chem. Laborat. der Akademie, München, Arcisstr. 1 (durch O. Fischer und W. Koenigs);

Henry Halliburton Robinson, Chem. Assistant at the Royal Agricultural College, Cirencester (durch F. R. Japp und Percy F. Frankland).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1331. Boutlerow, A. M. Sur l'oxydation de l'isodibutylène par l'hypermanganate de potasse. Sep.-Abdr. (Verf.)

1332. Claparède, Alexandre. Quelques nouvelles kétones aromatiques obtenues par condensation moléculaire. Inaug.-Diss. Genève 1882. (Verf.)

1333. Jörgensen, S. M. Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen. 2 Abhandlungen. Sep.-Abdr. (Verf.)

1334. Leeds, A. R. Upon the compounds of the aromatic bases with metallic salts, with a note upon thiocarbanilide. — Relative purity of the city waters of the United States. Sep.-Abdr. (Verf.)

1335. Leeds and Edgar Everhart. A method for the analysis of mustard. Sep.-Abdr. (Verf.)

1336. Stein, Gottlieb. Die Anwendung des Alizarins in der Kattundruckerei und Färberei. Sep.-Abdr. (Verf.)

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

Mittheilungen.

291. Aug. Haiss: Zur Kenntniss der α-Ditolylpropionsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München von Carl Böttinger [1]).

(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Bereitung der α-Ditolylpropionsäure werden nach Böttinger's [2]) Angabe in 150 g auf -10^0 C. abgekühlte, reine Schwefelsäure 10 g kalt gehaltene Brenztraubensäure eingetropft, und, nachdem beide Säuren vermischt sind, allmählich unter öfterem Schütteln 30 g Toluol zugegeben. Nach Verlauf einer Stunde ist die Condensation vollendet und scheidet sich die α-Ditolylpropionsäure in Kryställchen auf der Schwefelsäure ab. Man versetzt die Flüssigkeit mit 40 g Alkohol von -5^0 C., schüttelt gut durcheinander und bringt das Ganze in einen Scheidetrichter. Die α-Ditolylpropionsäure trennt sich durch den Zusatz von Alkohol in Form eines weissen Krystallbreies von der

---

[1]) Bei der Ausführung der Arbeit erfreute sich Hr. Haiss der werthvollen Unterstützung des Hrn. Dr. Königs, welchem ich hiermit meinen besten Dank ausspreche. B.

[2]) Diese Berichte XIV, 1595.

mit Harz verunreinigten, schwereren Schwefelsäure. Aus 10 g Brenztraubensäure werden 22 g reine α-Ditolylpropionsäure gewonnen.

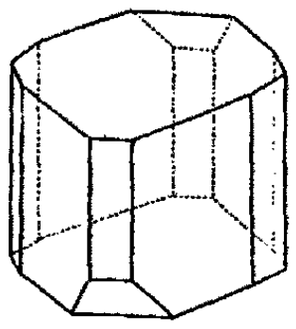
Die α-Ditolylpropionsäure löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heissem Alkohol; sie schmilzt bei 151—152° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur unzersetzt. Die folgenden, krystallographischen Angaben verdanke ich der Güte des Hrn. P. Friedländer.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.9925 : 1 : 1.5797$.

Durchscheinende bis durchsichtige Krystalle, durch fast gleiche Entwickelung von c (001) und m (110) häufig von rhomboëderartigem Habitus. Die Flächen a (100), a (101) und n (120) wurden nur an wenigen Krystallen beobachtet und treten stets nur als schmale Abstumpfungen auf.

		Beobachtet	Berechnet
ac	(100) (001)	75° 4′	—
am	(100) (110)	43° 8′	—
ad	(100) (101)	35° 55′	—
mc	(110) (001)	79° 29′	79° 17½′
md	(110) (101)	54° 27′	54° 14′
mn	(110) (120)	18° 4′	18° 40′
dn	(100) (120)	61° 52′	62° 28′



Optische Axenebene (010) durch c (001) eine Axe sichtbar.

Die Analyse der Substanz ergab Werthe, welche der Formel $C_{17} H_{18} O_2$ entsprechen.

0.4413 g Substanz lieferten 1.3002 g Kohlensäure und 0.2978 g Wasser. Gefunden 80.35 pCt. Kohlenstoff und 7.4 pCt. Wasserstoff; berechnet 80.30 pCt. Kohlenstoff und 7.08 pCt. Wasserstoff.

Durch Auflösen der α-Ditolylpropionsäure in alkoholischem Ammoniak wurde α-ditolylpropionsaures Ammoniak erhalten. Das Salz krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln, verliert aber bei wiederholtem Umkrystallisiren Ammoniak.

α-ditolylpropionsaurer Kalk ist ein krystallinisches, in Wasser und Weingeist schwer lösliches Pulver.

0.2579 g dieses Salzes gaben 0.0630 g Calciumsulfat. Berechnet 7.32 pCt. Calcium; gefunden 7.18 pCt. Calcium.

α-ditolylpropionsaurer Baryt und α-ditolylpropionsaures Blei sind weisse, in Wasser schwer lösliche Pulver, das α-ditolylpropionsaure Kupfer bildet einen blaugrünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Das α-ditolylpropionsaure Silber, ein weisser Niederschlag, zersetzt sich am Licht, sowie beim Stehen mit Wasser allmählich.

0.3244 g bei 100° getrocknetes Salz lieferten 0.0979 g Silber. Berechnet 29.91 pCt. Silber; gefunden 30.14 pCt. Silber.

α-ditolylpropionsaures Aethyl schmilzt bei 145° und krystallisirt aus Alkohol in schönen Prismen.

0.2276 g des Körpers lieferten 0.6754 g Kohlensäure und 0.1617 g Wasser. Gefunden 80.93 pCt. Kohlenstoff und 7.87 pCt. Wasserstoff; berechnet 80.85 pCt. Kohlenstoff und 7.80 pCt. Wasserstoff.

Ditolyläthan. $CH_3CH(C_7H_7)_2$.

Um die Stellung der Methylgruppen in der *α*-Ditolylpropionsäure zu ermitteln, wurde dieselbe, mit der vierfachen Quantität Aetzkalk vermischt, destillirt. Die Destillation erfolgt glatt und ohne Verkohlung; ein schweres, in Wasser untersinkendes Oel und Wasser gehen über. Das Oel wurde mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, in Aether gelöst und mit Natrium getrocknet. Es siedet unter 723 mm Druck bei 293—295° C., und besitzt alle Eigenschaften des von O. Fischer[1]) beschriebenen Paraditolyläthans, liefert also wie dieses bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure das von Julius Weiler[2]) gewonnene bei 94° schmelzende, aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirende Ditolylketon. Einige analytische Angaben über das Ditolyläthan mögen hier eine Stelle finden.

0.2493 g Substanz lieferten 0.8309 g Kohlensäure und 0.1909 g Wasser; 0.1966 g Substanz lieferten 0.6570 g Kohlensäure und 0.1507 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
C	91.43	90.90	91.15 pCt.
H	8.57	8.51	8.52 »

Dinitro-*α*-Ditolylpropionsäure.[3])

Fein zerriebene *α*-Ditolylpropionsäure löst sich bei allmählichem Eintragen in eine auf — 5° C. abgekühlte Mischung von gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure ohne Gasentwicklung auf. Wird die klare, gelbliche Flüssigkeit auf Eis getropft, so scheidet sich ein weisser Körper ab, welcher nach dem Auswaschen

---

[1]) Diese Berichte VII, 1193.

[2]) Diese Berichte VII, 1183.

[3]) Es war die Absicht des Referenten, diesen Körper, in welchem wenigstens eine Nitrogruppe zur Verknüpfungsstelle des fetten Restes mit den aromatischen Resten die Ortholage haben kann, in einen Körper der Indigogruppe umzuwandeln. Besonderer Gründe wegen musste die Arbeit abgebrochen werden. Inzwischen hat Baeyer das Problem (diese Berichte X, 269, 362, 367, 318) gelöst, insofern er aus dem Condensationsprodukt der Brenztraubensäure mit Orthonitrobenzaldehyd Indigo darstellte.

mit Wasser zweckmässig aus heisser Essigsäure, in der er sich leicht löst, umkrystallisirt wird. Er bildet etwas gelbliche Krystalle, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig und schmilzt unter Zersetzung bei 129° C.

Die Analyse der bei 115° C. getrockneten Säure gab die Werthe, welche Dinitro-α-ditolylpropionsäure verlangt.

0.2416 g Substanz lieferten 0.5243 g Kohlensäure und 0.1072 g Wasser. 0.1447 g Substanz lieferten 0.3148 g Kohlensäure und 0.0630 g Wasser. 0.3057 g Substanz lieferten 22 CCN bei 12.5° C. und 719 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
C	59.30	59.19	59.33 pCt.
H	4.65	4.90	4.83 »
N	8.14	8.07	— »

Die Lösung der Säure in alkoholischem Ammoniak giebt nach Verdampfung des Alkohols dinitro-α-ditolylpropionsaures Ammoniak in Form gelber, krystallinischer Krusten, welche sich in Wasser und Weingeist leicht lösen. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Chlorbaryum, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher schwer in kaltem, leicht aber in heissem Wasser löslich ist und daraus in Drusen krystallisirt.

0.3688 g Baryumsalz lieferten 0.1023 g Baryumsulfat. Berechnet 16.64 pCt. Baryum; gefunden 16.31 pCt.

Dinitro-α-ditolylpropionsaures Calcium löst sich in heissem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung krystallinisch aus.

Durch halbstündiges Erwärmen der alkoholischen Lösung der Dinitro-α-ditolylpropionsäure mit Zinn und concentrirter Salzsäure wird salzsaure Diamido-α-ditolylpropionsäure gewonnen, welche man nach bekannten Methoden von den Chloriden des Zinns trennt. Das Chlorhydrat wird von Wasser und verdünntem Alkohol leicht aufgenommen, absoluter Alkohol fällt es aus der concentrirten wässerigen Lösung in Form wasserheller Nadeln. Wird die alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit alkoholischer Platinchloridlösung versetzt, so entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher sich in Wasser leicht löst und durch dasselbe allmählich zersetzt wird.

0.5983 g bei 100° getrocknetes Platinsalz lieferten 0.1875 g Platin.

Berechnet 29.56 pCt. Platin; gefunden 29.33 pCt. Platin.

Versetzt man die wässerige Lösung der salzsauren Amidosäure mit Natriumacetat, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich an der Luft sofort bläut und hernach röthet.

0.1060 g im Vacuum getrocknete Säure lieferten 0.2213 g Kohlensäure und 0.0611 g Wasser.

Berechnet 57.14 pCt. Kohlenstoff und 6.16 pCt. Wasserstoff; gefunden 56.93 pCt. Kohlenstoff und 6.41 pCt. Wasserstoff.

Tetranitro-α-Ditolylpropionsäure.

Wird gepulverte α-Ditolylpropionsäure in eine auf 15° C. abgekühlte Mischung von zwei Theilen rauchender Salpetersäure und einem Theil concentrirter Schwefelsäure eingetragen, so löst sie sich in derselben allmählich ohne Gasentwickelung auf. Die erhaltene gelbrothe Flüssigkeit auf Eis getropft giebt eine gelblichweisse Fällung, welche von heissem Alkohol leicht aufgenommen wird. Aus der erkaltenden Lösung scheiden sich hellgelbe, durchsichtige Krystalle ab, welche nach einigem Liegen unter Verlust von Krystallwasser opak werden. Sie lösen sich in Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht auf. Der Körper schmilzt bei 223 bis 225° unter Bräunung und Aufschäumen. Werden grössere Mengen desselben im Reagensrohr erhitzt, so erfolgt unter Feuererscheinung lebhafte Verpuffung.

0.1544 g bei 150° getrocknete Substanz lieferten 0.2666 g Kohlensäure und 0.0551 g Wasser.

0.3613 g bei 150° getrocknete Substanz lieferten 0.6284 g Kohlensäure und 0.1082 g Wasser.

0.1438 g bei 150° getrocknete Substanz lieferten 15.5 ccm Stickstoff bei 10° C. und 724 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
C	47.00	47.09	47.43 pCt.
H	3.22	3.63	3.32 »
N	12.09	12.68	—

Durch Auflösen der Tetranitro-α-Ditolylpropionsäure in alkoholischem Ammoniak wurde das Ammoniaksalz der Säure in gelben, glänzenden Krystallen erhalten, welche sich leicht in Alkohol und Wasser auflösen. Das Barytsalz der Tetranitro-α-Ditolylpropionsäure ist in Wasser leicht löslich; die Lösung giebt, mit Eisenchloridlösung versetzt, einen gelben, unlöslichen Niederschlag. Das Zinksalz ist ein weisses, in Wasser schwer lösliches Pulver, das weisse Silbersalz löst sich in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung.

Monobrom-α-Ditolylpropionsäure.

Zur Darstellung dieser Verbindung erwärmte man die Lösung der α-Ditolylpropionsäure in Chloroform mit Brom so lange, als Bromwasserstoffentwickelung stattfand. Hernach wurde das überschüssige Brom und das Chloroform im Dampfbade abdestillirt, der Rückstand

aus Petroleumäther umkrystallisirt. Die Monobrom-α-Ditolylpropionsäure bildet zu Drusen verwachsene Krystalle, schmilzt bei 143 bis 144° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Einige analytische Daten mögen hier Platz finden.

0.2763 g Substanz lieferten 0.6182 g Kohlensäure und 0.1282 g Wasser.

0.2265 g Substanz lieferten 0.5073 g Kohlensäure und 0.1023 g Wasser.

0.4212 g Substanz lieferten 0.2362 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden	
C	62.02	61.02	61.08 pCt.
H	5.01	5.16	5.02 »
Br	24.02	23.86	—

Das Magnesiasalz der Monobrom-α-Ditolylpropionsäure löst sich leicht in kochendem Wasser, während das Kupfersalz und das Barytsalz in demselben sehr schwer löslich sind.

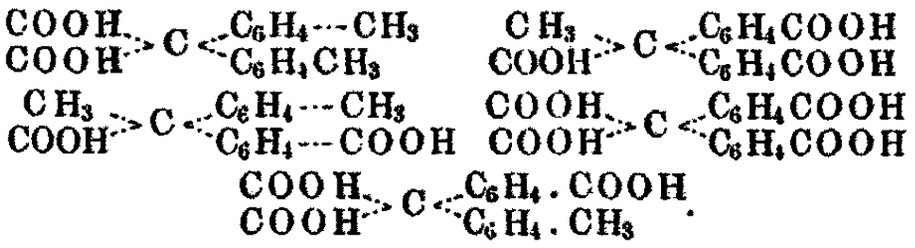
0.3586 g Barytsalz lieferten 0.1057 g Baryumsulfat. Berechnet 17.01 pCt. Baryt; gefunden 17.34 pCt. Baryt.

Monobrom-α-ditolylpropionsaures Eisenoxyd bildet einen gelblichweissen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser auflöst. Bei längerem Kochen dieser Lösung erfolgt indessen Abscheidung von Eisenoxyd.

Monobrom-α-ditolylpropionsaures Silber und monobrom-α-ditolylpropionsaures Quecksilberoxyd sind weisse, in heissem Wasser leicht lösliche Niederschläge; das Quecksilbersalz löst sich auch in heissem Alkohol.

Diphenyläthantricarbonsäure.

Der Natur der α-Ditolylpropionsäure entsprechend, konnte die Oxydation derselben zu verschiedenen Säuren führen, nämlich zu:



Indessen wirkt verdünnte Salpetersäure selbst beim Kochen nicht auf die α-Ditolylpropionsäure ein und das Fittig'sche Oxydationsgemisch spaltet von derselben Kohlensäure ab, sie in Ditolylketon, Carbonylphenylmethylphenylketon und Benzophenondicarbonsäure umwandelnd. Nur übermangansaures Kali oxydirt die α-Ditolylpropionsäure ohne Abspaltung von Kohlensäure zu Diphenyläthantricarbonsäure. Zur Darstellung dieser Säure versetzt man die kochende wässerige Lösung von α-ditolylpropionsaurem Natron mit Permanganatlösung,

entfernt den Ueberschuss des Oxydationsmittels durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol, filtrirt und säuert das wasserhelle concentrirte Filtrat mit Schwefelsäure an. Es fällt eine weisse, weiche Masse aus, die in kurzer Zeit zu einem Krystallkuchen erstarrt. Die Säure löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff. Sie bildet glänzende, farblose Krystalle und schmilzt bei 253—255°. Concentrirte Salpetersäure greift die Diphenyläthantricarbonsäure nur wenig an; wenigstens scheidet sich die in der Wärme gelöste Säure beim Erkalten grösstentheils unverändert in glänzenden Krystallen ab. Die Analyse der Säure ergab Werthe, welche der Formel $C_{17}H_{14}O_6$ entsprechen.

0.3274 g Substanz lieferten 0.7830 g Kohlensäure und 0.1491 g Wasser.

0.6041 g Substanz lieferten 1.4424 g Kohlensäure und 0.2531 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
C	64.97	65.21	65.11 pCt.
H	4.46	5.06	4.65 »

Neutrale Salze. Wird die Diphenyläthantricarbonsäure mit überschüssigem, weingeistigem Ammoniak erwärmt, so krystallisirt das neutrale Ammoniaksalz derselben beim Erkalten in Nadeln aus, welche sich sowohl in Wasser als auch in Weingeist leicht lösen. Das durch Umsetzen dieses Salzes mit Chlorbaryum gewonnene Barytsalz bildet einen weissen, in kochendem Wasser nur wenig löslichen Niederschlag. Neutrales diphenyläthantricarbonsaures Eisenoxyd ist ein gelbbrauner flockiger Niederschlag.

Das neutrale diphenyläthantricarbonsaure Zink löst sich in kaltem Wasser leicht auf. Wird diese Lösung erwärmt, so fällt das Salz in Flocken aus.

Das neutrale Bleisalz ist ein weisser, schwerer Niederschlag, das neutrale Quecksilberoxydsalz löst sich in Wasser und in Alkohol auf. Das Silbersalz, ein weisser krystallinischer Niederschlag, löst sich nur schwer in kochendem Wasser.

0.3145 g bei 120° getrocknetes Salz lieferten 0.1594 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	51.02	50.62 pCt.

Saure Salze. Wird Sodalösung mit so viel Diphenyläthantricarbonsäure gekocht, dass von dieser ein Theil ungelöst bleibt, so erhält man Dinatriumdiphenyläthantricarbonat. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit Chlorbaryumlösung, so entsteht eine weisse, krystallinische Fällung, welche beim Erhitzen verschwindet. Das durch Fällung erzeugte Kupfersalz ist blaugrün und in heissem Wasser schwer löslich. Das durch Wechselzersetzung aus dem Natronsalz gewonnene

saure diphenyläthantricarbonsaure Silber löst sich leicht in heissem Wasser.

0.4864 g bei 120° getrocknetes Salz lieferten 0.1982 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	40.90	40.75 pCt.

Dass der im Vorigen beschriebenen Säure wirklich der Name Diphenyläthantricarbonsäure zukommt, ergiebt sich aus ihrer Umwandlung in Diphenyläthandicarbonsäure respektive Diphenyläthan.

Diphenyläthandicarbonsäure.

Die Diphenyläthantricarbonsäure zersetzt sich beim Erhitzen unter Kohlensäureentwickelung und erzeugt ein krystallinisches Sublimat. Zur Darstellung dieser neuen Verbindung wurde eine Retorte mit Diphenyläthantricarbonsäure zur Hälfte gefüllt und im Oelbade auf 280° erhitzt. Nach Verlauf von zwei Stunden hatte sich der Retortenhals erfüllt mit überzolllangen Nadeln, die sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff lösen. Wasser fällt den Körper aus der alkoholischen Lösung. Derselbe schmilzt bei 275° und ist Diphenyläthandicarbonsäure wie seine Analyse ergab.

0.3048 g Substanz lieferten 0.7921 g Kohlensäure und 0.1445 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4$	Gefunden
C	71.11	70.96 pCt.
H	5.18	5.26 »

Das Kalksalz der Säure wurde durch längeres Kochen derselben mit Wasser und Kreide gewonnen. Es löst sich schwer in Wasser.

Diphenyläthan.

Diesen Kohlenwasserstoff gewinnt man, wenn ein inniges Gemisch von Diphenyläthandicarbonsäure und der vierfachen Menge Natronkalk der Destillation unterworfen wird. Das mit Wasser übergehende, auf demselben schwimmende Oel wird mit Sodalösung geschüttelt, in Aether aufgenommen, mit Natrium getrocknet. Es siedet bei 286° und besitzt alle Eigenschaften des aus Aldehyd dargestellten Diphenyläthans. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse festgestellt:

0.1544 g Substanz lieferten 0.5232 g Kohlensäure und 0.1092 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	92.31	92.42 pCt.
H	7.69	7.83 »

München, 17. Juni 1882.

292. O. Loew: Ueber Veränderungen conservirter Milch.

(Eingegangen am 24. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem hat Meissl[1]) einige Beobachtungen mitgetheilt, welche Veränderungen des Milchcaseïns betreffen, wenn die Milch einem mangelhaften Conservirungsverfahren unterworfen wurde. Meissl beobachtete das Auftreten eines bitteren Geschmacks, Peptonisirung des Eiweisses und des Caseïns, sowie geringe Mengen Tyrosin, Leucin und Ammoniak. Weder Fäulniss noch Gährung war zu bemerken, der Milchzucker wurde unverändert wieder vorgefunden und da Meissl bei mikroskopischer Prüfung keine Spaltpilze erkennen konnte, so folgert er, dass lediglich durch »die lang andauernde gegenseitige Aufeinanderwirkung der einzelnen Milchbestandtheile« jene Veränderungen herbeigeführt wurden.

Ich erlaube mir hierzu einige Bemerkungen. Nägeli beobachtete schon vor mehreren Jahren, dass, wenn beim Conserviren von Milch das Erhitzen der verschlossenen Gefässe nicht hoch genug getrieben oder nicht lange genug fortgesetzt wurde, allmählich Veränderungen vor sich gehen, wobei die Milch einen intensiv bittern Geschmack annimmt und das Caseïn peptonisirt wird[2]) und führt die Ursache dieser Veränderungen auf Spaltpilze zurück, welche durch die hohe Temperatur sehr geschwächt aber nicht getödtet waren. Dass manche Spaltpilzarten der Kochhitze des Wassers längere Zeit wiederstehen, ist ja bekannt, und dass Gährungspilzen ihre Gährfähigkeit genommen werden kann, ohne ihre Fortpflanzungsfähigkeit zu vernichten, hat Nägeli längst beobachtet. Die Ansicht Meissl's, dass das »Aufeinanderwirken der einzelnen Milchbestandtheile« jene Veränderungen herbeigeführt hätten, muss schon deshalb als unhaltbar bezeichnet werden, weil nach längerem Erhitzen auf 120° die Milch jahrelang, ja vielleicht für immer völlig intakt bleibt, obgleich die »einzelnen Milchbestandtheile« dabei keineswegs eine chemische Veränderung erfuhren.

Ein Glas mit Milch, welches im Sommer 1872 im geschlossenen Dampftopf nur 40 Minuten auf 101° erhitzt worden war, wurde mir von Hrn. Professor Nägeli im Herbst 1880 zur Untersuchung übergeben, deren Resultate ich bei dieser Gelegenheit mittheilen will, da sie in einigen Punkten von Meissl's an nur ein Jahr »conservirter« Milch gemachten Beobachtungen abweichen, und dabei auch ein eigen-

---

[1]) Diese Berichte XV, 1259.

[2]) Siehe Nägeli: Theorie der Gährung, p. 89.

thümlicher Körper beobachtet wurde, welcher sehr wahrscheinlich ein Anhydrid des Tyrosins ist.

Das Volum dieser Probe betrug 400 ccm. Sie stellte eine schwach sauer reagirende, bräunliche Flüssigkeit dar, mit einer Fettschichte und einem geringen Bodensatz (1.41 g). Ein Geruch war kaum wahrnehmbar, der Geschmack war intensiv bitter, der Milchzucker als solcher war vollständig verschwunden und in seine hydrolytischen Spaltungsprodukte (Lactose und Glycose) verwandelt, das Casein und Eiweiss vollständig in Pepton übergegangen. Ferrocyankalium mit Essigsäure gab nicht einmal eine Trübung, während Gerbsäure, Alkohol, Mercurinitrat, Phosphorwolframsäure reichliche Peptonfällungen ergaben. Ein Theil des Peptons hatte indess weitere Zersetzung erfahren; denn Leucin, Tyrosin und Ammoniak liessen sich in der eingeengten Flüssigkeit leicht nachweisen. Das Leucin krystallisirte hieraus in rundlichen Massen und aus dem alkoholischen Extrakt der Mutterlauge schieden sich nach längerer Zeit die charakterstischen Formen des Tyrosins ab.

Von einigem Interesse war der oben erwähnte Bodensatz, der zum grösseren Theile aus harten, selbst in kochendem Wasser und Alkohol gänzlich unlöslichen Kugeln bestand, welche leicht von den beigemengten Flocken durch Schlemmen getrennt werden konnten und beim Zerdrücken eine radiale Faserung zeigten. Beim Erhitzen im Röhrchen trat zuerst ein ammoniakalischer, dann ein phenolartiger Geruch auf; mit Millons Reagens gekocht erfolgte Dunkelrothfärbung unter Aufschwellen der harten Theilchen. Beim Kochen mit Kalilauge wurde eine Lösung erhalten, welche beim Neutralisiren die charakteristischen Nadeln des Tyrosins abschied; 0.2030 g der Substanz lieferten auf diese Weise 0.1876 g Tyrosin. Da ein kleiner Theil desselben in Lösung blieb und jene Kugeln auch nicht frei von Mineralbestandtheilen waren, so darf wohl gefolgert werden, dass beim Kochen mit Kali eine völlige Umwandlung der organischen Substanz in Tyrosin herbeigeführt wird, mithin ein Anhydrid des Tyrosins vorliegt, das aber seinem Verhalten nach keine dem sogenannten Leucinimid analoge Constitution besitzt.

Pflanzenphysiologisches Institut zu München.

293. E. von Gerichten und Hugo Schrötter: Ueber Morphin und Codeïn.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Vor einiger Zeit haben wir[1]) durch Destillation des Morphins mit Zinkstaub Phenanthren erhalten. Wir glaubten uns dadurch zu der Annahme berechtigt, dass dieser Kohlenwasserstoff dem Morphin zu Grunde liege. Da aber immerhin das Phenanthren bei dieser tiefgreifenden Zersetzung als secundäres Produkt entstanden sein konnte, war eine Bestätigung unserer Beobachtung durch eine glatter verlaufende Reaktion sehr wünschenswerth. Nach vielen vergeblichen Versuchen, eine einfache Spaltung des Morphins zu erzielen, fanden wir endlich in der von A. W. Hofmann[2]) aufgefundenen Art der Spaltung stark mit Wasserstoff beladener Pyridinkerne eine auch auf das Morphin resp. den Monomethyläther desselben, das Codeïn, anwendbare Methode.

Als Ausgangsmaterial zu diesen Versuchen erschien uns vor Allem jene Reihe tertiärer Basen geeignet, die E. Grimaux[3]) kürzlich durch Addition von Alkyljodiden an Codeïn und darauf folgende Abspaltung von Wasser aus den diesen Jodiden entsprechenden Ammoniumbasen erhalten hat. Die Bildung derselben geht z. B. nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{18}H_{21}NO_3 . CH_3 . OH = H_2O + C_{18}H_{20}(CH_3)NO_3.$$

Methocodeïn

Es findet hier, wie es scheint, ein analoger Vorgang statt, wie z. B. bei dem von A. W. Hofmann beobachteten Uebergange von Dimethylpiperylammoniumhydroxyd in Dimethylpiperidin:

$$C_5H_{10}(CH_3)NCH_3OH = H_2O + C_5H_9(CH_3)_2N.$$

Da wir nun zufälliger Weise eine grössere Menge Bromcodeïn zur Verfügung hatten, führten wir dieses zunächst in das Aethyljodidadditionsprodukt und letzteres in die entsprechende Ammoniumbase über. Diese zerfällt beim Kochen nach Analogie mit der entsprechenden bromfreien Grimaux'schen homologen Base gemäss der Gleichung:

$$C_{18}H_{20}BrNO_3 . C_2H_5 . OH = C_{18}H_{19}Br(C_2H_5)NO_3 + H_2O.$$

Die so entstandene tertiäre Base, Aethobromcodeïn, liefert mit Methyljodid ein Additionsprodukt. Die diesem Jodide entsprechende Ammoniumbase wird beim Erhitzen auf dem Wasserbade zerlegt in

---

[1]) Ann. d. Chem. 210, 396.
[2]) Diese Berichte XIV, 494, 659, 705.
[3]) Compt. rend. 93, 591. Diese Berichte XIV, 2693.

einen stickstofffreien Körper, $C_{15}H_9BrO_2$, und in trimethylaminartig riechende Basen.

Die beim Codeïn selber in analoger Weise ausgeführte Reaktion ergab für die Spaltung des Additionsprodaktes der Elemente des Methylalkohols an das Aethocodeïn die Gleichung:

$$C_{18}H_{20}(C_2H_5)NO_3 . CH_3OH = 2H_2O + (C_3H_7)(C_2H_5)(CH_3)N + C_{15}H_{10}O_2.$$

Der dabei auftretende Spaltungskörper $C_{15}H_{10}O_2$ ist ein Derivat des Phenanthrens.

Wir geben in Folgendem die Details dieser Untersuchung.

Bromcodeïn mit Jodäthyl im geschlossenen Rohre behandelt, giebt Aethylbromcodeïnjodid. Das letztere wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd entjodet. Die wässerige Lösung der freien Ammoniumbase schied beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein Oel ab, das schon in der Wärme zu sternförmig geordneten langen Nadeln erstarrte. Dieselben sind ohne Zweifel Aethobromcodeïn, welches dem von Grimaux auf analoge Weise dargestellten Methocodeïn entsprechen wird. Das Aethobromcodeïn löst sich leicht in Säuren und wird aus den Lösungen seiner Salze durch Alkalien, Alkalicarbonate und Ammoniak gefällt. In überschüssigem starkem Ammoniak ist es löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln. Das Aethobromcodeïn ist eine tertiäre Base und verbindet sich leicht mit Jodmethyl zu Methyläthobromcodeïnjodid. Letzteres mit Silberoxyd entjodet, giebt die entsprechende Ammoniumbase, deren wässerige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht wurde. Schon die verdünnte wässerige Lösung der Ammoniumbase scheint sich allmählich zu zersetzen, da sie stets schwach nach Trimethylamin riecht. Dieser Geruch tritt sehr stark hervor beim Eindampfen der Flüssigkeit. Wird die zur Trockne gebrachte Masse mit wenig Wasser aufgenommen, so bleibt ein in braunen Flocken sich abscheidender Körper ungelöst; nach etwa zweitägigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Anfeuchten mit Wasser ist die Zersetzung beendet. Die ganze Masse wird nun mit Wasser behandelt, der unlösliche Rückstand mit Schwefelsäure übergossen und mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers bleiben lange, noch etwas braun gefärbte Nadeln zurück, die in heissem Alkohol aufgenommen wurden. Beim Erkalten des Alkohols scheiden sich lange, farblose, glänzende Nadeln eines stickstofffreien, bromhaltigen Körpers von der Formel $C_{15}H_9BrO_2$ ab. Dieselben ergaben, bei 100° getrocknet, bei der Analyse:

	Gefunden			Ber. für $C_{15}H_9BrO_2$
C	59.5	59.6	—	59.80 pCt.
H	3.0	3.2	—	2.99 »
Br	—	—	26.5	26.5 »

Der Körper ist unlöslich in heissem Wasser, unlöslich in Säure oder Alkali, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, leicht löslich in Aether. Er schmilzt bei 121—122° und ist unter schwacher Zersetzung destillirbar. Mit Phosphorpentachlorid reagirt er bei 130°. Das Einwirkungsprodukt ist weiss und krystallinisch, schwer löslich in Alkohol und ist ohne constanten Schmelzpunkt. Bei 180° fängt es an zu zerfliessen und ist erst bei 260—270° vollständig geschmolzen. Mit Chromsäure in Eisessiglösung reagirt der Körper $C_{15}H_9BrO_2$ sehr energisch unter Entwicklung von Kohlensäure. Nach vollendeter Reaktion erhält man beim Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser Abscheidung orangegelber Flocken. Der entstandene Körper ist schwer löslich in heissem Alkohol und in Aether, leichter löslich in Eisessig. Er sublimirt in kleinen, gelben Nadeln, aber erst bei ziemlich hoher Temperatur. Im Allgemeinen besitzt er die Eigenschaften eines Chinons und zwar scheint er dem Phenanthrolchinon v. Siemienski's [1]) am nächsten zu stehen. Durch Einwirkung reducirender Mittel wird er entfärbt. In concentrirter Natriumbisulfitlösung löst er sich leicht auf und wird daraus durch Schwefelsäure gefällt. Kohlensaure und fixe Alkalien lösen ihn mit Leichtigkeit. Seine Lösung in Natronlauge ist dunkelgelb, durch Säuren wird er daraus wieder in gelben Flocken gefällt. Die weitere Untersuchung des Körpers oder der analogen Oxydationskörper aus den stickstofffreien Spaltungsprodukten des Codeïns, resp. Morphins, ist von Werth für die Feststellung der Constitution der letzteren und wir setzen deshalb dieselbe fort.

Nachdem wir diese Resultate erhalten, lag es nahe, die gleiche Hofmann'sche Reaktion auf Codeïn selber anzuwenden. Wir glaubten damit nicht das Arbeitsgebiet des Herrn Grimaux zu berühren, da derselbe Versuche in dieser Richtung nicht angedeutet hat. Das dem Grimaux'schen Methocodeïn homologe, von uns nicht weiter untersuchte Aethocodeïn reagirt sehr energisch schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl. Das entstandene Jodmethylat wurde entjodet und die wässrige Lösung der Ammoniumbase auf dem Wasserbade verdampft. Beim Eintrocknen der syrupös gewordenen Masse und schliesslichem Erhitzen im Oelbade auf circa 130° entweichen stark nach Trimethylamin riechende Dämpfe. Dieselben wurden durch verdünnte Salzsäure und weiter durch einen Absorptionsapparat mit Brom geleitet, zur Aufnahme allenfalls freiwerdender, ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Nach tagelanger Behandlung in angegebener Weise wurde die Masse mit Wasser aufgenommen. Dabei schied sich ein fein vertheilter, flockiger Niederschlag aus, der auf einem Filter gesammelt wurde. Nach dem Abspülen mit Wasser und Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefel-

[1]) Inauguraldissertation, Erlangen 1881.

säure wurde er mit Aether aufgenommen. Die grüne Fluorescenz der braungefärbten, ätherischen Lösung ist durch Verunreinigungen verursacht. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein öliger, braungefärbter Rückstand, aus dem sich nach längerem Stehen in der Kälte Krystalle abschieden. Er wurde zur weiteren Reinigung mit Petroleumäther gekocht, in welchem der grösste Theil der Verunreinigungen unlöslich ist. Aus dem Filtrate setzten sich beim Erkalten und allmählichen Verdunsten des Petroleumäthers geringe Mengen gelber Flocken ab, die durch Filtration entfernt wurden. Bei genügender Concentration der Lösung schieden sich weisse Nadeln ab, denen hartnäckig Petroleumäther anhaftete. Sie wurden in möglichst wenig heissem, absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten schieden sich daraus lange, farblose, stark glänzende Nadeln eines stickstofffreien Körpers aus. Dieselben schmolzen scharf bei 65°. Ihre Analyse ergab Zahlen, die zu der Formel $C_{15}H_{10}O_2$ passen.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{10}O_2$
C	80.9	81.08 pCt.
H	4.3	4.50 »

Der Körper ist fast ohne Zersetzung destillirbar. Er löst sich weder in Säuren, noch in Alkalien, ist in Wasser unlöslich, löslich in Ligroïn, leichter in Aether und in Alkohol. — Bei der Destillation mit Zinkstaub wurde in verhältnissmässig reichlicher Menge ein dunkelgelb gefärbtes, stark nach Phenanthren riechendes Oel erhalten, das in der Kälte rasch zu Blättchen erstarrte. Die rohe Krystallmasse, zwischen Fliesspapier gut abgepresst, schmolz etwas über 80°. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung lieferte dieselbe ein in concentrirter Natriumbisulfitlösung leicht lösliches Chinon, von dem Aussehen und den allgemeinen Eigenschaften des Phenanthrenchinons. Bei weiterer Oxydation bildete sich eine Säure, die mit Natronkalk erhitzt, intensiven Diphenylgeruch gab. Zu Analysen reichte das vorhandene Material nicht aus. Doch geht schon aus diesen Beobachtungen hervor, dass hier unzweifelhaft Phenanthren vorliegt, und dass der Körper $C_{15}H_{10}O_2$ ein Abkömmling dieses Kohlenwasserstoffs ist. Dieses Resultat steht im Einklang mit unserer früheren Beobachtung, dass das Morphin bei der Zinkstaubdestillation reichliche Mengen von Phenanthren liefert.

Die bei der Spaltung des Codeïns auftretende flüchtige Base wurde, wie oben erwähnt, in Salzsäure aufgefangen. Dabei gingen stets geringe Mengen eines in weissen Nadeln sublimirenden Körpers mit über, der in Säure unlöslich ist. Nach der Filtration wurde die Lösung mit wenig Platinchlorid versetzt und concentrirt. Nach dem Verdünnen der warmen, concentrirten Lösung mit Alkohol schieden sich beim Erkalten prachtvolle, lange, orangegelbe, glänzende Nadeln eines Platindoppel-

salzes ab. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Seine wässrige Lösung mit Alkali versetzt gab einen intensiven trimethylaminartigen Geruch.

Die Platinbestimmung ergab Zahlen, die auf ein Methyläthylpropylamin schliessen lassen.

	Gefunden	Berechnet für $[(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)N]_2\,PtCl_6H_2$
Pt	32.3	31.9 pCt.

Das geringe Plus an gefundenem Platin ist wohl auf Rechnung einer beigemengten niedereren homologen Base zu setzen. Denn das Filtrat vom obigen Platinsalze gab auf weiteren Zusatz von Platinchlorid ein Salz mit einem Platingehalte von 35.0 pCt. Für das Methylpropylaminplatinsalz sind 35.1 pCt. Platin verlangt.

Von dem bei obiger Spaltung des Codeïns vorgelegten Brom war eine kleine Menge eines Kohlenwasserstoffs absorbirt worden, dessen Bromid den Siedepunkt des Aethylenbromids besass. Das Aethylen mag seine Entstehung einer Nebenreaktion verdanken, die auch die Ursache der geringen Ausbeute an dem stickstofffreien Spaltungskörper sein mag.

Die ausgeführte Spaltung des Codeïns lässt sich demnach durch folgende Gleichungen wiedergeben, wobei die Ueberführung des Jodids in die zugehörige Ammoniumbase unberücksichtigt ist:

$$\underset{\text{Codeïn}}{C_{18}H_{21}NO_3} + C_2H_5J = \underset{\text{Aethylcodeïnjodid}}{C_{18}H_{21}NO_3 \,.\, C_2H_5J},$$

$$C_{18}H_{21}NO_3 \,.\, C_2H_5OH = H_2O + \underset{\text{Aethocodeïn}}{C_{18}H_{20}NO_3 \,.\, C_2H_5},$$

$$C_{18}H_{20}NO_3 \,.\, C_2H_5 + CH_3J = \underset{\text{Methylāthocodeïnjodid}}{C_{18}H_{20}NO_3 \,.\, C_2H_5 \,.\, CH_3J},$$

$$C_{18}H_{20}NO_3 \,.\, C_2H_5 \,.\, CH_3OH = 2H_2O + (CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)N + \underset{\text{Phenanthrenderivat}}{C_{15}H_{10}O_2}.$$

Die ausführliche Interpretation dieses Vorgangs und die Schlüsse, welche sich daraus für das Morphin ziehen lassen, behalten wir uns vor, bis die Constitution des beschriebenen Phenanthrenderivats festgestellt ist.

Die Untersuchung wird in diesem Sinne fortgesetzt.

294. P. und M. M. Richter: Die Quecksilberoxydulchromate.

(Eingegangen am 28. Juni; vorgetragen in der Sitzung von M. M. Richter.)

Die bis jetzt beschriebenen Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit der Chromsäure sind

das normale Salz Hg_2CrO_4 und

das dreiviertelsaure Salz $4Hg_2O$, $3CrO_3$ (?)

Das erstere Salz wird aus Quecksilberoxydulnitrat und Kaliumbichromat, das letztere aus Quecksilberoxydulnitrat und Kaliummonochromat dargestellt [1]).

Wir versuchten die letztere Verbindung herzustellen, gelangten jedoch stets zu dem normalen Salz, gleichgültig ob die Fällung kalt oder warm vorgenommen wurde. Die Existenz dieses Salzes ist daher völlig in Abrede zu stellen. Der Grund, warum Gmelin zu der Formel $4Hg_2O$, $3CrC_3$ gelangte, ist wohl darin zu suchen, dass ihm nicht reine Materialien zur Verfügung standen, vornehmlich reines Quecksilberoxydulnitrat: dieses enthält oft salpetrigsaures Salz, welches auf die Chromsäure reducirend einwirkt.

Ein Drittel chromsaures Quecksilberoxydul, $3Hg_2O$, CrO_3.

Das einfach chromsaure Quecksilberoxydul ändert bei Einwirkung von Alkalien seine rothe Farbe in eine schwarze [2]) um, indem ihm Chromsäure entzogen wird. Dieser schwarze, bisher noch nicht untersuchte Körper wurde von uns mit in den Kreis der Beobachtung hineingezogen. Die Untersuchung führte zu der Formel $3Hg_2O$, CrO_3, dem eindrittelchromsauren Quecksilberoxydul.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
$3Hg_2O$	92.55	92.97	92.63 pCt.
CrO_3	7.45	7.20	7.05 »
	100.00	100.17	99.68 pCt.

Das Salz besitzt gewöhnlich eine schwarze Farbe, die sich beim Trocknen in höherer Temperatur unter Entweichen von Quecksilber in eine dunkelgrüne oft schwarzbraune umändert, es ist löslich in Salpetersäure; Salzsäure verwandelt es in Quecksilberchlorür, auch aus salpetersaurer Lösung fällt Salzsäure Quecksilberchlorür.

War krystallinisches chromsaures Quecksilberoxydul angewandt, so tritt es gleichfalls krystallinisch in Säulenform auf.

[1]) Gmelin, dessen Handbuch.

[2]) Darby, Ann. Chem. Pharm. 65, 204.

Der schwarze Niederschlag, welchen Gmelin [1]) aus seinem Salze $4\,Hg_2O,\ 3\,CrO_3$ durch Behandeln mit Ammoniak erhielt, und welcher mit dem unsrigen identisch sein müsste, enthielt nach ihm die Hälfte des Chroms als Chromoxyd. Da in dem vom normalen Salz abgeleiteten schwarzen Niederschlag sich kein Chromoxyd befindet, seine Analyse vielmehr zu der naturgemässen Formel $3\,Hg_2O,\ CrO_3$ führt, so ist auch hier wieder unschwer zu erkennen, dass Gmelin bei der Bereitung des $4\,Hg_2O,\ 3\,CrO_3$ nicht reine Materialien zu Gebote standen, und er so einen Körper bekam, von dem er selber sagt, dass er der zersetzenden Kraft des Lichtes nicht zu widerstehen vermag und höchst wahrscheinlich als ein Gemenge anzusehen sei.

Da die Quecksilberoxydulsalze bei Einwirkung von Ammoniak mehrere schwarze Verbindungen liefern, in welchen sich die Amidgruppe NH_2 befindet und dieses Salz durch Einwirkung von Ammoniak dargestellt war, so lag der Gedanke nahe, auch in dieser Verbindung die Amidgruppe anzunehmen.

Es konnte jedoch beim Kochen des Salzes mit Aetzkali kein Ammoniak wahrgenommen werden, auch gab das chromsaure Quecksilberoxydul bei Einwirkung von Aetzkali gleichfalls den schwarzen Körper, welcher derselben Zusammensetzung, nämlich $3\,Hg_2O,\ CrO_3$, entsprach wie der mittelst Ammoniak dargestellte.

Wie beim Quecksilberoxyd, von welchem gleichfalls das ein drittelchromsaure Salz $3\,HgO,\ CrO_3$ bekannt ist, scheint auch beim Quecksilberoxydul das eindrittelsaure Salz das einzig basische zu sein.

Das Quecksilberoxydulchromat verhält sich also in diesem Falle wie das Bleichromat, beiden wird durch Alkalien Zweidrittel der Chromsäure entzogen.

Die Einwirkung des Ammoniaks allgemein auf Metallchromate ist nun in sofern beachtenswerth, als das Ammoniak einmal Chromsäure entziehend wirkt, das andere mal als solches in die chromsaure Verbindung eintritt, z. B. $Ag_2CrO_4 + 2\,NH_3$; $CdCrO_4 + 2\,NH_3 + 3\,H_2O$ u. s. w. — und diese Einwirkung nicht experimentel untersucht zu werden braucht, sondern schon im Voraus gesetzmässig bestimmt ist.

Dieses von einander abweichende Verhalten der Chromate wird völlig klar gelegt, wenn man die Einwirkung des Ammoniaks auf die betreffenden Metalloxyde näher ins Auge fasst.

Ammoniak ist bekanntlich ein gutes Lösungsmittel für verschiedene Metallhydroxyde, so für das $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ u. s. w., während wieder andere Hydroxyde $Fe_2(OH)_6$ u. s. w. in ihm unlöslich sind. Nimmt man diese Erscheinung zur Hülfe, so lassen sich

[1]) Gmelin, dessen Handbuch.

für die Bildung resp. Nichtbildung der Metallchromat-Ammoniakverbindungen folgende Gesetze aufstellen:

I. »Die in Ammoniak löslichen Metallhydroxyde gehen als chromsaure Metalloxyde mit Ammoniak gut krystallisirbare Salze ein; das Ammoniak ist nicht als chromsaures Ammonium, sondern als solches in den Salzen enthalten.«

II. »Die in Ammoniak unlöslichen Metallhydroxyde können als chromsaure Metalloxyde mit Ammoniak keine Verbindungen eingehen; das Ammoniak wirkt vielmehr Chromsäure entziehend unter Bildung von chromsaurem Ammonium.«

Da nun die Hydroxyde des Cu, Ni, Co, Ag, Zn und Cd in Ammoniak löslich sind, so existiren auch die betreffenden Ammoniakverbindungen ihrer Chromate und entgegengesetzt sind Ammoniakverbindungen der Pb, Fe, Hg, Au, Pt, Bi, U, Ce, Di, La Chromate nicht möglich, wegen der Unlöslichkeit ihrer Hydroxyde in Ammoniak.

$$Hg_2\,Cr\,O_4.$$

Die Zersetzungen, welche das normale Salz erleidet, sind oft sehr verwickelter Natur; es entstehen Verbindungen, deren Constitution meistens nicht aufzuklären ist, da sich stets Zwischenprodukte bilden. Cyankalium wirkt lösend auf das $Hg_2Cr\,O_4$.

$$Hg_2\,Cr\,O_4 + 2\,K\,C\,N = Hg\,(C\,N)_2 + Hg + K_2\,Cr\,O_4.$$

Diese Zersetzung tritt jedoch nur dann ein, wenn das Kaliumcyanid überschüssig vorhanden ist. Als Zwischenprodukt bildet sich das bisher noch unbekannte Quecksilbercyanür,

$$Hg_2\,Cr\,O_4 + 2\,K\,C\,N = Hg_2\,(C\,N)_2 + K_2\,Cr\,O_4.$$

Es bildet einen dunkelgrünen, amorphen Niederschlag, der bei Zusatz von weiterem Cyankalium, längerem Stehen oder Kochen in Quecksilber und Quecksilbercyanid zerfällt. Dieses Salz konnte wegen seiner Unbeständigkeit nicht isolirt werden. Aus der Flüssigkeit, welche nunmehr einfach chromsaures Kali und Quecksilbercyanid enthält, krystallisirt das Doppelsalz $3Hg(CN)_2 + 2\,K_2Cr\,O_4$ in Blättchen aus. Rammelsberg[1]) und Caillot[2]) stellten dieses Doppelsalz schon früher aus äquivalenten Mengen beider Salze dar.

Geuther[3]) erhielt es aus einer Lösung von chromsaurem Quecksilberoxydul in Kaliumquecksilbercyanid. Nach Poggiale[4]) sind die-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 28, 217; Ann. Chem. Pharm. 84, 281.
[2]) Caillot und Podevin, Kastner Arch. d. Pharm. 5, 440.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 106, 241.
[4]) Compt. rend. T. 23, 766.

selben nach der Formel $K_2CrO_4 + 2Hg(CN)_2$ zusammengesetzt, während Rammelsberg und Darby[1]) die Formel $2K_2CrO_4, 3Hg(CN)_2$ geben.

Das nach diesem dem Geuther'schen sehr ähnlichen Verfahren dargestellte Doppelsalz besitzt die Formel $2K_2CrO_4, 3Hg(CN)_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
$2K_2O$	16.44	16.34	16.26 pCt.
$2CrO_3$	17.53	17.86	17.73 »
$3Hg$	52.41	52.30	52.38 »
$6CN$	13.62	13.10	— »
	100.00	99.60 pCt.	

Es ist hiermit ein weiterer Beitrag zur Constitution dieses Doppelsalzes geliefert, d. h. die Anschauungen Rammelsberg's und Darby's bezüglich der Zusammensetzung haben volle Bestätigung erhalten. Ob das Quecksilbercyanid auch mit den übrigen Alkalichromaten in ähnlicher Weise Doppelsalze zu bilden im Stande ist, wird Gegenstand unserer weiteren Untersuchung sein.

Das bei diesem Process auftretende fein zertheilte Quecksilber bildet ein schwarzes Pulver, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, erst beim Verdunsten des Wassers zu kleinen Quecksilberkugeln zusammenfliesst. Mit diesem fein zertheilten Quecksilber ist man im Stande reine Quecksilberspiegel herzustellen, indem man das feuchte schwarze Quecksilber auf eine Glasplatte aufträgt und das Wasser verdunsten lässt. Sie besitzen eine mehr blaue Farbe und stehen in Folge dessen den Zinnamalgamspiegeln bedeutend nach. In gleicher Weise wie mit Cyankalium verlaufen die Reaktionen mit Jod- und Bromkalium. Normales Quecksilberoxydulchromat mit einer Jodkaliumlösung übergossen, liefert analog dem Quecksilbercyanür das Quecksilberjodür als grünes Pulver. Durch überschüssiges Jodkalium wird hierauf das Quecksilberjodür in Quecksilber und Quecksilberjodid zerlegt, letzteres löst sich in dem Jodkalium zu dem Doppelsalz KJ, HgJ_2.

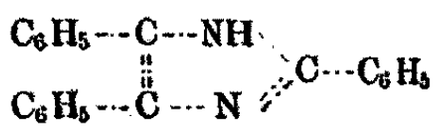
Bromkalium wirkt ähnlich, Fluorkalium erzeugt Verbindungen, welche sich den weiteren Beobachtungen durch ihre leichte Zersetzbarkeit entziehen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 65, 204.

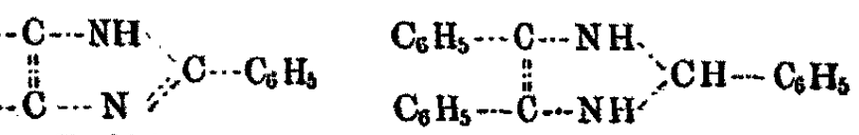
295. Br. Radziszewski: Ueber die Constitution des Lophins und verwandter Verbindungen.

(Eingegangen am 19. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 9. Hefte der diesjährigen Berichte (Seite 1268 u. s. w.) finde ich eine Arbeit der HHrn. Fr. R. Japp und H. H. Robinson, betreffend die »Constitution des Lophins und Amarins«, in welcher die Autoren zu der Annahme gelangen, dass das Lophin resp. Amarin nachstehend constituirt sind:



(Lophin)



(Amarin)

Diese Annahme zwingt mich zur Veröffentlichung eines Auszugs aus einer grösseren Arbeit, die ich für die Annalen vorbereite.

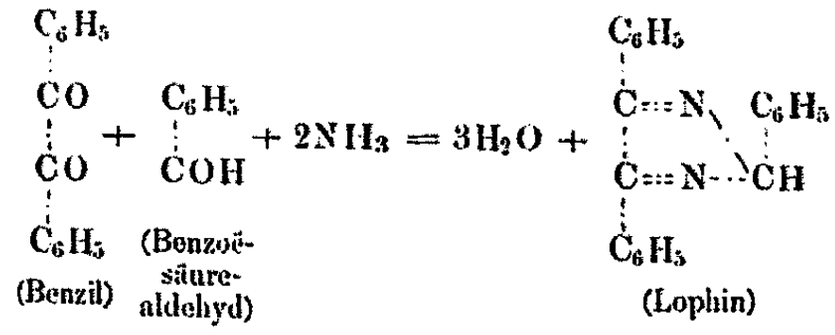
Vor Allem sei bemerkt, dass das Lophin bis jetzt entweder mit Hülfe einer sehr hohen Temperatur, welche nicht erlaubt die Gruppirung der einzelnen es zusammensetzenden Atome zu verfolgen, oder aus dem Amarin (Fischer und Troschke), dessen Constitution ebenfalls unbekannt ist, dargestellt wurde. Ich machte es mir nun zur Aufgabe eine Methode zu finden, mittelst welcher bei möglichst niedriger Temperatur und aus Verbindungen von bekannter chemischer Constitution Lophin erhalten werden könnte. Diesem Ziele nachstrebend, überzeugte ich mich, dass

1. Kyanphenin (bereitet nach Cloez's Methode) unter Einwirkung von Wasserstoff *in statu nascendi* Ammoniak und Lophin liefert und dass es vollkommen gleich bleibt, ob man dabei das Kyanphenin mit Zinkstaub, resp. mit Kaliumhydroxyd und Eisenspähne destillirt, oder ob man dasselbe in Essigsäure auflöst und eine solche Lösung mit Zinkstaub im Wasserbade erwärmt. Auf diese letztere Weise erhält man das Lophin quantitativ und es ist nichts mehr nöthig, als die erhaltene, vom überschüssigen Zink befreite Lösung mit Wasser niederzuschlagen und den Niederschlag umzukrystallisiren, um das Lophin chemisch rein zu erhalten.

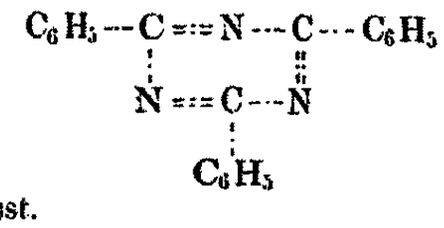
Da jedoch die Constitution des Kyanphenins ebenfalls unbekannt ist, so ist diese, einen genetischen Zusammenhang mit Lophin beweisende Reaktion, nur insofern wichtig, als man aus der Constitution des Lophins auf die Gruppirung einzelner Atome im Kyanphenin schliessen kann.

2. Benzil (allein) mit Ammoniak behandelt liefert kleine Quantitäten Lophin; löst man aber Benzil und Benzoësäurealdehyd in Alkohol auf und sättigt eine solche Lösung bei 40—50°C. vollständig mit Ammoniak, so scheiden sich aus derselben nach dem Erkalten (also nach Verlauf von

1 bis 2 Stunden) prachtvolle, seidenglänzende Nadeln von ganz reinem Lophin und dazu fast in theoretischer Menge. Diese Reaktion verläuft somit höchst wahrscheinlich dermaassen:

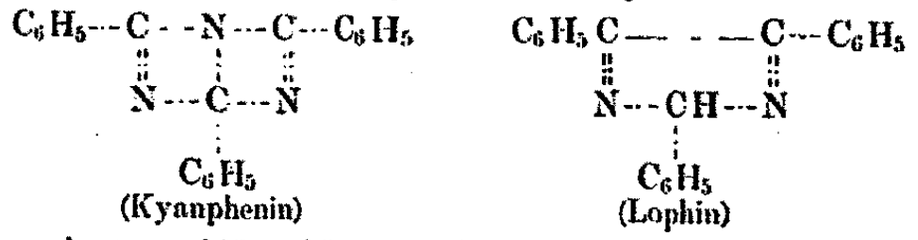


Aus einer solchen Constitution des Lophins erhellt nun zur Genüge, dass die Constitution des Kyanphenins sich mit der allgemein angenommenen Formel:



nicht ausdrücken lässt.

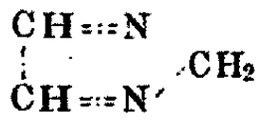
Es wäre ja doch unbegreiflich, warum nur das eine der drei Stickstoffatome unter Einwirkung von Wasserstoff sich in Ammoniak verwandeln sollte, die zwei anderen aber, weder bei hoher noch bei niedriger Temperatur, weder in saurer noch in alkalischer Reaktion unantastbar wären? Darauf basirend, bin ich der Meinung, dass den Zusammenhang zwischen Kyanphenin und Lophin die Formeln:



noch am besten erklären können, oder mit anderen Worten: nur das mit drei Kohlenstoffatomen direkt verbundene Stickstoffatom ist im Stande, unter dem Einfluss des Wasserstoffs Ammoniak zu bilden und als solches auszuscheiden.

3. Für die obige Lophinformel spricht noch der Umstand, dass Lophin, bei Luftabschluss mit Kaliumhydroxyd erwärmt, Benzoësäurealdehyd liefert, welches natürlich mit Kaliumhydroxyd in Benzylalkohol und Benzoësäure zerfällt.

Auch habe ich einige Gründe zu behaupten, dass das Glyoxalin nicht die demselben von Wyss beigelegte, sondern eine dem Lophin ähnliche Formel, nämlich

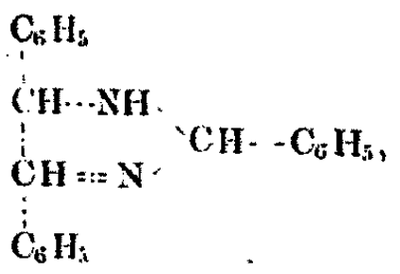


besitzt. Diese Formel ist von der des Lophins nur insofern verschieden, als in ihr die C_6H_5-Gruppe durch einzelne Wasserstoffatome ersetzt sind und die Bildung von Glyoxalin ist ja abhängig von der Bildung des Ameisensäurealdehyds:

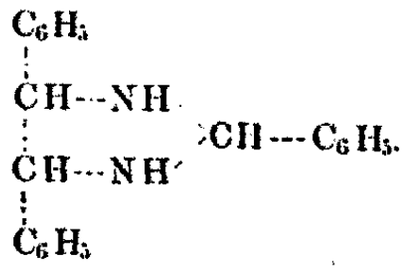
$$C_2H_2O_2 + H_2O = CH_2O_2 + CH_2O.$$

Wirkt Ammoniak auf Ameisensäurealdehyd und auf Glyoxal, das gleich dem Benzyl constituirt ist, ein, so resultirt Glyoxalin.

4. Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Benzoïn und Benzoësäurealdehyd mit Ammoniak, so erhält man neben vielen anderen Produkten Amarin. Man kann allerdings diese Reaktion nicht als entscheidend ansehen, denn dieselbe ist nicht quantitativ, allein es ist höchst wahrscheinlich, dass dem Amarin die Formel:

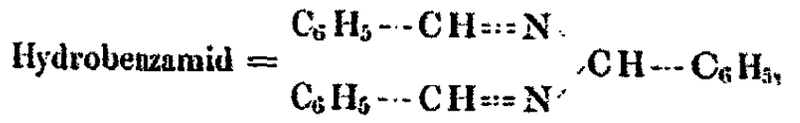


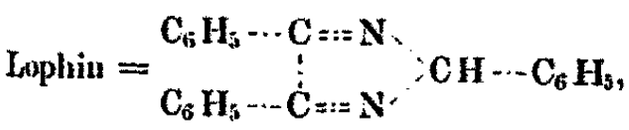
zukommt. Neben ihr ist existenzfähig und existirt auch in der That ein Körper:

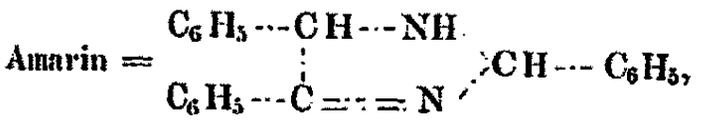


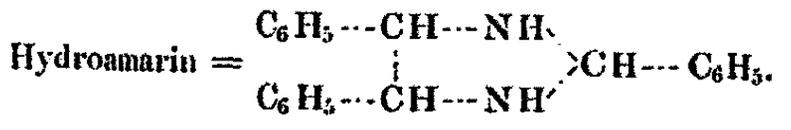
Einen derartig zusammengesetzten Körper erkannte Kühn. (Ann. Chem. Pharm. 122, 308.)

Die Formeln für Hydrobenzamid, Lophin und Amarin wären somit:









Seiner Constitution zu Folge liefert Amarin Nitrosoverbindungen; der Umstand aber, dass Lophin, Glyoxalin und Amarin mit Alkoholradikalen in Verbindungen treten, obwohl die beiden ersten kein direkt mit Stickstoff verbundenes Wassersoffatom besitzen, kann Niemanden, der die schönen Arbeiten Hoffmann's über die erschöpfende Wirkung von Jodmethyl auf Coniin und Piperidin studirt hat, verwundern.

Lemberg, Universitäts-Laboratorium, 15. Juni 1882.

---

296. R. v. Jaksch: Ueber das Vorkommen von Acetessigsäure im Harn.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei den schon vor längerer Zeit begonnenen Bemühungen, die Substanz zu isoliren, welche in manchen Harnen die Rothfärbung derselben mit Eisenchlorid bedingt, bin ich zu folgenden Resultaten gelangt:

Die Substanz ist eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Säure; dieselbe bildet mit Basen Salze, von denen ich bis jetzt keines krystallisirt erhalten konnte. Die Säure selbst sowie ihre Salze färben sich auch in Spuren mit Eisenchlorid roth, wie die verwendeten Harne, und zersetzen sich in der Wärme leicht unter Bildung von Aceton.

Das im Exsiccator getrocknete (amorphe) Kupfersalz lieferte 26.88 pCt. Kupferoxyd, während sich für ein Salz von der Zusammensetzung $(C_4H_5O_3)_2Cu$ 29.92 pCt., für ein solches von der Zusammensetzung $(C_4H_5O_3)_2Cu + 2H_2O$ 26.34 pCt. Kupferoxyd berechnet.

Dieser Befund bestätigt die von Tollens ausgesprochene neuerdings von Ceresole[1]) durch Thatsachen gestützte Vermuthung, dass die fragliche Substanz Acetessigsäure sei.

Ich werde, soweit es das vorhandene sparsame Material gestattet, den Gegenstand weiter verfolgen und über die Ergebnisse ausführlicher in einer Fachzeitschrift berichten.

Prag, medicinisch-chemisches Laboratorium, 20. Juni 1882.

---

297. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber Propylenbromid.

(Eingegangen am 26. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von uns mitgetheilten Versuche[2]) über das Verhalten von Aethylenbromid gegen Silbersalze veranlassten uns auch die beiden isomeren Propylenbromide in gleicher Richtung zu untersuchen.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1326.
[2]) Diese Berichte XV, 1368.

1. Ein Gemisch von 29 g gewöhnlichem Propylenbromid, $CH_3.CHBr.CH_2Br$, 34.1 g Silberoxyd und 200 g Wasser schied beim Digeriren auf dem Wasserbade sehr bald metallisches Silber unter Spiegelbildung ab. Die Lösung reagirte nach einigen Tagen sauer und enthielt freie Bromwasserstoffsäure. Die Flüssigkeit wurde nun neutralisirt und dann destillirt. Das Destillat gab mit ammoniakalischer Silberlösung und etwas Natron sehr starke Aldehydreaktion. Augenscheinlich hatte sich Propionaldehyd gebildet. Im Destillationsrückstande konnten wir durch die Analyse eine kleine Menge Propionsäure nachweisen, aber kein Propylenglykol.

Bestände die Reaktion in einem einfachen Austausch von Brom gegen Sauerstoff, so wäre die Bildung von Propylenoxyd resp. Propylenglykol zu erwarten gewesen. Diesen Körper haben wir aber nicht aufgefunden und es ist daher eher anzunehmen, dass das Propylenbromid durch Silberoxyd zunächst in Bromwasserstoff und Brompropylen C_3H_5Br gespalten wird und dass dann das Brompropylen sich mit Silberoxyd und Wasser in Bromsilber und Propionaldehyd umsetzt.

2. Ein Gemisch von 26 g Normalpropylenbromid, $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$, 29.4 g Silberoxyd und 180 g Wasser schied beim Digeriren auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ebenfalls sehr bald einen Spiegel von metallischem Silber aus. Die Lösung reagirte nach einigen Tagen wieder sauer und enthielt freien Bromwasserstoff. Sie wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und destillirt. Das Destillat gab deutliche Aldehydreaktion, reducirte Silber- und Chromsäurelösung u. s. w. Die Menge des Aldehyds war aber eine sehr geringe, so dass wir selbst nach der Oxydation desselben durch Chromsäure die Natur der gebildeten Säure nicht feststellen konnten. Der beissende Geruch des Destillates macht es aber wahrscheinlich, dass sich etwas Akrolein gebildet hatte.

$$C_3H_6Br_2 + 2Ag_2O = C_3H_4O + 2AgBr + H_2O.$$

Aus der rückständigen Flüssigkeit konnten wir mit Leichtigkeit Trimethylenglykol, $CH_2(OH).CH_2.CH_2(OH)$, isoliren. Derselbe zeigte den richtigen Siedepunkt und erwies sich bei der Analyse als rein.

	Berechnet	Gefunden
C	47.4	47.5 pCt.
H	10.5	10.6 »

Im Normalpropylenbromid werden demnach durch Silberoxyd und Wasser sehr leicht die Bromatome gegen Hydroxylgruppen ausgewechselt.

Während alkoholisches Kali beide Propylenbromide nach dem allgemeinen Schema $C_3H_6Br_2 = C_3H_5Br + HBr$ spaltet, sehen wir,

dass diese Körper ein durchaus verschiedenes Verhalten gegen Silberoxyd zeigen. Im Normalpropylenbromid, wo die Bromatome entfernter von einander liegen, erfolgt blos Austausch von Brom gegen Hydroxyl; augenscheinlich ist in diesem Körper die Tendenz, Bromwasserstoff abzugeben, gering. Das gewöhnliche Propylenbromid geht keine solche einfache Umsetzung mit dem Silberoxyd ein. Dafür spaltet es leicht Bromwasserstoff ab und bildet Propionaldehyd u. s. w.

Das verschiedene Verhalten der beiden Propylenbromide erklärt sich ungezwungen aus der verschiedenen Lagerung der Bromatome in den Verbindungen und es dürfte daher das Studium der Einwirkung von Silberoxyd auf Dibromverbindungen wesentlich zur Ermittelung der Constitution dieser Verbindungen beitragen.

St. Petersburg, technologisches Institut.

---

298. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber die Darstellung von Propylen.

(Eingegangen am 26. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das zu unseren Versuchen erforderliche Propylen wollten wir nach dem von Claus[1]) angegebenen Verfahren darstellen, nämlich durch Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub, erhielten aber kaum Spuren dieses Gases. Mehrfach abgeänderte Versuche ergaben kein günstigeres Resultat. Augenscheinlich kommt hierbei noch irgend ein Umstand in Betracht, der zur Zeit noch unbekannt ist und die widersprechenden Beobachtungen erklärt.

Bessere Resultate gab uns das Verfahren von Le Bel und Greene[2]), nämlich das Auftröpfeln von Propylalkohol auf stark erhitztes Chlorzink.

Das Erhitzen von Propylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure gab nur eine mässige Ausbeute an Propylen. Am ergiebigsten und bequemsten erwies sich folgendes Verfahren:

In einen geräumigen Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen ist, bringt man 3 Theile Phosphorsäureanhydrid und lässt durch einen Scheidetrichter allmählich 4 Theile Propylalkohol zutröpfeln. Die Reaktion ist anfangs eine sehr heftige und muss daher der Zusatz des Alkohols sehr langsam erfolgen. Der Kolben wird abgekühlt und von Zeit zu Zeit gut durchgeschüttelt, um das Zusammenbacken der gebildeten Phosphorsäure möglichst aufzuheben. Zuletzt

[1]) Diese Berichte IX, 696.
[2]) American chem. journ. 2, 23.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS ORSAY

kann der Zusatz des Alkohols rascher erfolgen und schliesslich kocht man, so lange noch Propylen entweicht. Natürlich ist das Gas in passender Weise zu reinigen. Verbindet man den Rückflusskühler mit einer leeren, gut gekühlten Flasche, so kann man einen Theil des nicht verbrauchten Alkohols wieder gewinnen.

Bei einem Versuche lieferten 52 g Phosphorsäureanhydrid 97 g Propylenbromid, d. h. 1 Molekül Phosphorsäure zersetzt $1^1/_3$ Moleküle Propylaldehyd. Die Ausbeute ist also eine ganz befriedigende; die Reaktion verläuft glatt, es tritt keine Schwärzung ein, die rückständige Phosphorsäure resp. Propylphosphorsäure ist weiss, und dürfte daher obiges Verfahren unzweifelhaft auch zur Darstellung der Homologen des Propylens höchst geeignet sein.

St. Petersburg, technologisches Institut.

---

299. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber Isodibrombernsteinsäure.

(Eingegangen am 26. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an unsere Versuche über das Verhalten von Dibromverbindungen gegen Silberoxyd haben wir auch Isodibrombernsteinsäure in dieser Richtung untersucht.

Bekanntlich wird Dibrombernsteinsäure von Silberoxyd in Traubensäure übergeführt. Mit Isodibrombernsteinsäure konnte daher isomere Traubensäure entstehen, oder — wenn das Brom einfach gegen Silberoxyd wirkt — eine Säure $C_4H_4O_5$, etwa die Oxymaleïnsäure von Bourgoin [1]).

Eine Lösung von Isodibrombernsteinsäure wurde durch Baryt genau neutralisirt und die Lösung des Baryumsalzes mit 1 Molekül Silberoxyd versetzt. Es erfolgte schon in der Kälte sofort eine Einwirkung; um Nebenreaktionen zu vermeiden, liessen wir das Gemenge im Dunkeln stehen. Es schieden sich Bromsilber und Baryumcarbonat ab, und da hierbei 2.324 g saure Isodibrombernsteinsäure 1.5474 g Baryumcarbonat gaben (berechnet für 1 Molekül Baryumcarbonat = 1.656), so sieht man, dass die Reaktion nach der folgenden Gleichung verlaufen war:

$$C_4H_4Br_2O_4 + Ag_2O = 2AgBr + CO_2 + C_3H_4O_3.$$

Das Silberoxyd hätte demnach einfach das Brom gegen Sauerstoff ausgewechselt, die entstandene Säure war aber im Momente der Bildung in Kohlensäure und eine Säure $C_3H_4O_3$ zerfallen.

---

[1]) Bullet. de la soc. chim. 19, 4821.

$$CO_2H.CH_2.CBr_2.CO_2H + Ag_2O = CO_2H.CH_2.CO.CO_2H + 2AgBr,$$

$$CO_2H.CH_2.CO.CO_2H = CO_2 + CH_3.CO.CO_2H.$$

Die entstandene Säure verhielt sich wie Brenztraubensäure.

Wäre die Abspaltung von Kohlensäure in anderer Weise erfolgt:

$$CO_2H.CH_2.CO.CO_2H = CO_2 + CO_2H.CH_2.COH,$$

so hätte eine mit der Glyoxylsäure homologe Säure entstehen müssen.

St. Petersburg, technologisches Institut.

---

300. O. Fischer und Ch. Rudolph: Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Gegen Ende des vorigen Jahres machte der Eine von uns (R.) die Beobachtung, dass Acetanilid unter dem Einflusse von Chlorzink bei einer Temperatur von 250—270° in einen prächtigen gelben Farbstoff überzugehen vermag.

Wir haben uns zur Untersuchung der angedeuteten Reaktion vereinigt und erfreuten uns bei den folgenden Versuchen der werthvollen Unterstützung von Herrn Dr. E. Besthorn.

Was zunächst den Farbstoff anbelangt, für welchen wir den Namen »Flavanilin« vorschlagen, so ist derselbe hauptsächlich durch eine prächtige moosgrüne Fluorescenz bemerkenswerth, die besonders auf der Seidenfaser brillant hervortritt.

Die Darstellung desselben geschieht in der Weise, dass die durch mehrstündiges Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink auf 250—270° erhaltene Rohschmelze mit Salzsäure ausgekocht wird und aus dieser Lösung der Farbstoff durch Aussalzen unter Zusatz von etwas essigsaurem Natron abgeschieden und durch Umlösen gereinigt wird. Die einzelnen Details der Reindarstellung entziehen sich vorläufig noch der Besprechung.

Wir wollen an dieser Stelle noch bemerken, dass uns die Arbeit wesentlich erleichtert wurde durch die Ueberlassung von sehr schön krystallisirtem Material, welches uns die Direktion der »Farbwerke vorm.: Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.« in liberaler Weise zur Verfügung stellte.

Flavanilin.

Den Farbstoff bilden die einfachsauren Salze einer starken zweisäurigen Base, die auf Zusatz von Ammoniak oder Alkali aus der

verdünnten wässerigen Lösung der Salze zuerst als milchiger Niederschlag abgeschieden wird. Nach kurzer Zeit bilden sich in der Flüssigkeit lange farblose Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol löslich sind. Aus Benzol umkrystallisirt bildet die Base zolllange, weisse Prismen.

Zur Analyse diente ein Produkt, welches mehrere Male aus Holzgeist umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet war:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$
C	81.8	82.2	82.14 pCt.
H	6.1	6.2	5.9 »
N	12.07	11.95	11.96 »
	99.97	100.35	100.00 pCt.

Das Flavanilin ist somit sauerstofffrei. Seine Bildung aus Acetanilid geht nach folgender Gleichung von Statten:

$$2 . C_8H_9NO = C_{16}H_{14}N_2 + 2H_2O.$$

An der Luft färbt sich die Base rasch wiederum gelb. Der Schmelzpunkt wurde bei 97° beobachtet.

Die Base ist bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig. Gegen Reduktionsmittel, wie Zinn oder Zink in saurer Lösung zeigt der Körper eine grosse Beständigkeit. Reduzirt man z. B. mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade, so scheidet die Lösung auf Zusatz von Kochsalz und etwas essigsaurem Natron wieder das gelbe salzsaure Salz ab.

Zweifach salzsaures Salz. Die Base löst sich in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe; giesst man diese nicht zu stark verdünnte Lösung in concentrirte Salzsäure, so scheiden sich nach einiger Zeit farblose Nadeln oder warzenförmige Aggregate des zweifach sauren Salzes ab. Dasselbe ist nämlich in concentrirter Salzsäure schwer löslich, sehr leicht dagegen in Wasser, wobei Dissociation unter Bildung des gelben Salzes eintritt. Auch beim längeren Erhitzen auf 100° verliert das Salz bereits etwas Salzsäure.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Kalk getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2 . 2HCl$
Cl	23.1	23.1 pCt.

Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit etwas essigsaurem Natron und Kochsalz, so wird nach einigem Stehen das einfach saure Salz in prachtvollen gelbrothen Prismen abgeschieden, die auf der Oberfläche einen blaurothen glänzenden Schimmer zeigen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser.

Platinsalz. Giesst man eine heisse Lösung der Base in concentrirter Salzsäure in siedende Platinchloridlösung, so scheidet sich ein schwer löslicher, schwach gelbgefärbter, krystallinischer Nieder-

schlag ab. Das Salz wurde mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gab sodann folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2$, $2HCl + PtCl_4$
Pt	30.4	30.2 pCt.

In analoger Weise lassen sich leicht andere Salze des Flavanilins darstellen, die fast alle prachtvoll krystallisiren.

Aethylflavanilin. Um diese Verbindung zu erhalten, wurde Flavanilin in alkoholischer Lösung mit Jodaethyl unter Druck auf 110° erhitzt. In der Röhre waren rothe Nadeln abgeschieden, die aus sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure sich umkrystallisiren liessen und dabei in langen rubinrothen Nadeln anschossen.

Die Krystalle sind das jodwasserstoffsaure Salz des Monaethylflavanilins.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}N_2(C_2H_5)HJ$
J	32.3	32.6 pCt..

Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit Ammoniak, so wird das Aethylflavanilin als farblose harzige Masse abgeschieden. Die Base wurde noch nicht weiter untersucht. Die Salze derselben besitzen einen mehr rothen Ton als Flavanilin und färben Seide orange.

Wird Flavanilin mit überschüssigem Anilin und etwas Benzoësäure auf 170° erhitzt, so entsteht Phenylflavanilin, welches schön krystallisirt, jedoch ebenfalls nur gelbgefärbte Salze bildet.

Verhalten gegen salpetrige Säure.

Das Flavanilin enthält eine primäre Amidogruppe. Wird die neutrale Lösung des einfachsauren, salzsauren Salzes mit Natriumnitritlösung versetzt, so fällt ein gelbrother, krystallinischer Niederschlag aus, der im trockenen Zustande beim Erhitzen auf Platinblech verpufft (Diazoamidokörper). Versetzt man dagegen die Lösung der Base in überschüssiger Säure mit Nitrit, so entfärbt sich die Flüssigkeit. Durch Kochen wird Stickstoff in Freiheit gesetzt unter Bildung eines Phenols.

Flavenol. Um diesen Körper im reinen Zustande zu gewinnen, wird die Lösung des Flavanilins in concentrirter Salzsäure oder in überschüssiger Schwefelsäure stark mit Wasser verdünnt, durch Eis sorgfältig abgekühlt und nun mit einem geringen Ueberschuss von Natriumnitritlösung versetzt. Die Flüssigkeit wird dabei rasch hell. Man leitet dann einen kräftigen Luft- oder Kohlensäurestrom durch die Lösung, um die Spuren unverbrauchter, salpetriger Säure abzutreiben und kocht rasch auf. Alsbald entweicht Stickstoff unter Dunkelrothfärbung der Flüssigkeit. Wenn die Gasentwickelung aufhört, wird noch heiss mit Ammoniak versetzt und der voluminöse,

farblose Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Der Letztere wird zweckmässig aus heissem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Nach dem Erkalten scheiden sich prächtige, irisirende Blättchen ab, die im reinen Zustande vollkommen farblos sind.

Das Flavenol zeigt sowohl sauren wie basischen Charakter. Dasselbe löst sich farblos in verdünnter Natronlauge; in Ammoniak ist es dagegen fast vollkommen unlöslich. Das Flavenol sublimirt im reinen Zustande unzersetzt in schön glänzenden Blättchen und schmilzt bei 238°. Die Ausbeute beträgt leicht mehr als 80 pCt. der Theorie.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{13}NO$
C	81.6	81.7	81.7 pCt.
H	5.6	5.8	5.5 »
N	6.09	—	5.95 »

Das Flavenol giebt mit Essigsäureanhydrid eine in Nadeln krystallisirende, in Alkalien unlösliche Verbindung, die bei 128° schmilzt und unzersetzt flüchtig ist. Die Analyse dieser Verbindung gab jedoch für Acetylflavenol viel zu niedrige Zahlen. Letztere passen mehr auf ein Additionsprodukt von Acetylflavenol mit Essigsäureanhydrid.

Die Salze des Flavenols mit Säuren krystallisiren meist sehr schön. Das salzsaure Salz scheidet sich aus der nicht zu sehr verdünnten Lösung in langen, farblosen Nadeln, die meist zu Büscheln vereinigt sind, ab. Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwerer in Salzsäure. Das schwefelsaure Salz bildet ebenfalls farblose Nadeln. Das Platinsalz ist sehr schwer löslich in Wasser. Es scheidet sich aus der heissen Lösung in gelbgefärbten Nädelchen ab.

Flavolin. Das Flavenol wurde in Portionen von 2—4 g mit dem 10fachen Gewicht Zinkstaub innig gemischt und nun aus einer etwa 30 cm langen, schwer schmelzbaren Röhre bei dunkler Rothgluth destillirt. Es geht dabei eine neue Base $C_{16}H_{13}N$ als dickes, helles Oel über. Von etwa mitübergegangenem Flavenol trennt man dieselbe vermittelst Natronlauge, nimmt die Base mit Aether auf, trocknet die ätherische Lösung mit Kali und destillirt. Ueber 360° geht ein hellgelbes Oel über, welches in einer Kältemischung zu schönen, farblosen, aus viereckigen, dicken Tafeln bestehenden Krystallen erstarrt. Diese neue Verbindung wurde dann wiederholt aus Ligroïn umkrystallisirt, wobei dicke, weisse, glänzende Krystalle erhalten wurden, deren Schmelzpunkt wir bei 64—65° beobachteten. Die Ausbeute der neuen Base war jedoch leider nicht günstig. Wir hoffen das Verfahren noch zu verbessern.

Die Analyse der Substanz, welche im Vacuum über Aetzkali getrocknet wurde, ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}N$
C	87.3	87.67 pCt.
H	5.95	5.94 »
N	6.58	6.39 »

Die Base besitzt die Eigenschaft, einige sehr schwer lösliche Salze zu bilden. Das Pikrat scheidet sich beim Vermischen der heissen alkoholischen Lösung in schönen gelben Blättchen ab, die selbst in siedendem Alkohol nur wenig löslich sind. Das Chromat bildet einen gelbrothen, aus Büscheln bestehenden, sehr schwer löslichen Niederschlag.

Salzsaures Salz. Versetzt man die Base mit starker Salzsäure, so krystallisirt nach einiger Zeit das Salz in langen, farblosen Prismen aus. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und enthält Krystallwasser.

Im Vacuum über Kalk getrocknet, trat schon ein wenig Verwitterung ein.

Auf 100° erhitzt, verlor die Substanz 11.24 pCt. Wasser, während sich für $C_{16}H_{13}HCl + 2H_2O$ an Wasser 12.34 pCt. berechnen.

Eine Chlorbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}NHCl$
Cl	13.71	13.89 pCt.

Platinsalz. Beim Zusammengiessen der heissen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid scheiden sich röthlichgelbe Nadeln dieses Salzes ab, da dasselbe in Wasser sehr schwer löslich ist.

Nach dem Trocknen auf 100° erhielten wir die Zahl:

	Gefunden	Ber. für $2(C_{16}H_{13}NHCl) + PtCl_4$
Pt	23.0	22.9 pCt.

Das Flavolin besitzt einen an Chinolin erinnernden Geruch. Bedenkt man ferner die oben geschilderten Eigenschaften des Körpers, die starke Basicität des tertiären Stickstoffes (die Base wird nämlich von salpetriger Säure nicht angegriffen), den Geruch, die Bildung des schwer löslichen Chromats und Pikrats, so wird es sehr wahrscheinlich, dass dieser Körper in der That ein Chinolinderivat ist.

In Uebereinstimmung hiermit steht auch die Beständigkeit der Verbindung gegen Oxydationsmittel in saurer Lösung. Chromsaures Kali und verdünnte Schwefelsäure greifen dieselbe selbst nach langem Kochen nur spurenweise an, nach dem Erkalten der Lösung krystallisirt das chromsaure Salz wieder aus.

Kaliumpermanganat oxydirt dagegen die Base in alkalischer Lösung sehr rasch. Wir werden das dabei entstehende Oxydationsprodukt demnächst genauer untersuchen.

Erinnern wollen wir ferner an das Amidochinolin von W. Königs, welches bekanntlich auch gelbgefärbte Salze bildet.

Das Flavanilin wäre nun demgemäss eine Monoamidoverbindung des Flavolins. Hiermit in Uebereinstimmung ist auch das folgende Experiment. Trägt man Flavolin in starke rauchende Salpetersäure ein und erhitzt die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich beim Verdünnen mit dem 2—3fachen Volumen Wasser und langsamem Abkühlen ein Nitrokörper in Form von kleinen gelben Nadeln ab. Derselbe ist ausgezeichnet durch einen intensiven Moschusgeruch. Wird dieser Körper in heisser Eisessiglösung mit Zinkstaub reducirt, so tritt sofort die Bildung eines gelben Farbstoffes auf, der allem Anschein nach mit Flavanilin identisch ist.

Die Bildung eines Chinolinderivates aus Acetanilid durch einfache Wasserabspaltung dürfte in mehr als einer Hinsicht von Interesse sein.

Zum Schluss sei noch daran erinnert, dass die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Acetanilid bereits mehrfach den Gegenstand ausgezeichneter Untersuchungen gebildet hat. Die Arbeiten von A. W. Hofmann, von Wallach und anderen Forschern haben neue Körperklassen bei diesen Reaktionen kennen gelehrt. Wir konnten jedoch in der Literatur keine Andeutung finden, dass ein Körper von den Eigenschaften des Flavanilins bereits früher beobachtet wurde.

Das Flavanilin ist vielmehr der Typus einer neuen Klasse von Basen, von denen wir einige Repräsentanten bereits aus anderen Acetylverbindungen erhalten haben.

So entsteht z. B. aus Diphenylamin, Eisessig und Chlorzink eine schön krystallisirende Base von stärkerer Basicität, wie Diphenylamin. Dieselbe giebt ein in schönen gelben Blättchen krystallisirendes salzsaures Salz, welches leicht an der prachtvollen blaugrünen Fluorescenz der stark verdünnten wässerigen Lösung zu erkennen ist.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

München und Höchst a./M.

---

301. J. Lewkowitsch: Darstellung rechtsdrehender Mandelsäure aus inactiver Mandelsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Diejenigen organischen Substanzen, welche optisches Drehungsvermögen besitzen, finden sich entweder fertig gebildet im animalischen oder vegetabilischen Organismus vor oder lassen sich durch einfache chemische Zersetzungen aus solchen im Laufe des Lebensprozesses gebildeten Substanzen gewinnen. Gelingt es, derartige Verbindungen synthetisch darzustellen, so verhalten sie sich trotz sonstiger völliger

Uebereinstimmung in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit ihren natürlichen Isomeren gegen das polarisirte Licht inactiv. Dieser merkwürdige Unterschied zwischen jenen natürlichen und künstlichen Substanzen drängt uns zu der Hypothese, dass bei der chemischen Synthese zu gleichen Theilen rechtsdrehende und linksdrehende Molekeln entstehen, die in Folge der Ausgleichung der entgegengesetzten Drehungen eine Rotation hervorzubringen nicht mehr im Stande sind. Diese Hypothese erhielt ihre Stütze durch Pasteur, der bekanntlich die inactive Traubensäure in rechtsdrehende und linksdrehende Weinsäure zerlegte. Diese Spaltung bewirkte er unter anderem dadurch, dass er eine Lösung von inactivem traubensaurem Ammon mit Fermenten versetzte[1]). Diese zerstörten die rechtsdrehende Molekeln und die Lösung drehte alsdann die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Pasteur vermuthete schon damals die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode, und in der That ist es auch Le Bel auf diese Weise gelungen, aus inactivem Amylalkohol (durch Kochen des linksdrehenden mit Aetznatron erhalten) rechtsdrehenden Amylalkohol[2]), aus synthetischem Methylpropylcarbinol: linksdrehendes Methylpropylcarbinol[3]) und aus synthetischem Propylglycol: linksdrehendes Propylglycol[4]) zu gewinnen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Landolt habe ich nun die synthetische Mandelsäure nach der gleichen Richtung einer Untersuchung unterworfen. Je 3 g aus Bittermandelöl gewonnener, inactiver Mandelsäure wurden in das Ammonsalz verwandelt, in je einem Liter Wasser gelöst und nach Zusatz der nöthigen Menge von anorganischen Nährstoffen mit verschiedenen Pilzen — wie *Bacterium termo*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Penicillium glaucum* — versetzt. Die Pilze gediehen sämmtlich in diesen Lösungen und nach Verlauf von mehreren Wochen zeigten sämmtliche Flüssigkeiten eine mehr oder minder starke Rechtsdrehung, am stärksten die mit *Penicillium glaucum* inficirte Lösung, welches auch den Spaltungsprocess am sichersten verlaufen lässt. Engt man die filtrirten Lösungen ein und versetzt sie mit Schwefelsäure, so erhält man leicht die rechtsdrehende Mandelsäure in schönen Krystallen. Die natürliche, aus Amygdalin durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure gewonnene Mandelsäure ist linksdrehend; es wurde also auch hier, wie früher von Pasteur und Le Bel bei der Weinsäure und dem Amylalkohol constatirt, dass gerade dasjenige active Isomere von den Organismen verzehrt wird, welches in der Natur sich bildet.

---

[1]) Compt. rend. 46, 615; 51, 298.
[2]) Ibid. 87, 213.
[3]) Ibid. 89, 312.
[4]) Ibid. 92, 533.

Gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, grössere Mengen rechtsdrehender Mandelsäure darzustellen und sie mit linksdrehender Mandelsäure, deren specifisches Drehungsvermögen bestimmt werden wird, zu vergleichen. Eine krystallographische Untersuchung der beiden Mandelsäuren dürfte vielleicht ähnliche Unterschiede wie an den beiden activen Weinsäuren nachweisen.

Vorstehende vorläufige Mittheilung hat nur den Zweck, mir den ungestörten Fortgang dieser Arbeit zu sichern, die der Natur der Sache nach eine längere Zeit zu ihrer Beendigung beansprucht.

Berlin, Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule.

302. Zd. H. Skraup: Berichtigung.

[Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Hrn. W. Roser's[1]) Mittheilung über »Pyrocinchonsäure und ihre Bildung aus Terpentinöl« macht mich darauf aufmerksam, dass in den »Monatsheften« für 1880, S. 186, der Schmelzpunkt der Cinchomeronsäure leider unrichtig abgedruckt ist. Derselbe liegt natürlich nicht wie zu lesen ist bei 158—159°, sondern bei 258—259° uncorr. Neuerdings fand ich ihn bei einer Substanz, die aus dem chemisch reinen Natriumsalz abgeschieden wurde, bei 258° und beobachtete wieder die Gasentwickelung, die aber aller Wahrscheinlichkeit nach nicht auf Wasserabspaltung, sondern auf Kohlensäureentwickelung zurückzuführen ist. Es erfolgte also die Bildung der γ-Pyridincarbonsäure aus Cinchomeronsäure, und aus Tricarbopyridinsäure (Schmelzpunkt 249—250° uncorr.) nahezu bei derselben Temperatur.

303. V. Merz und W. Weith: Ueber synthetische Oxalsäure[2]).

(Eingegangen am 26. Juni.)

Wie frühere Mittheilungen ergeben, kann die Ameisensäure aus unorganischem Material — nämlich aus Kohlenoxyd mit Aetznatron oder Aetzkali — ausgiebig und leicht dargestellt werden.

Die bezüglichen Versuche sind seither auch von anderer Seite — so in etwas grösserm Massstabe von Herrn Dr. Greiff (wie wir gef. Mittheilung verdanken) — wiederholt worden, und zwar mit durchaus günstigem Erfolge.

[1]) Diese Berichte XV, 1318.

[2]) Nachfolgend besprochene Versuche datiren um reichlich ein Jahr zurück. Absicht war, sie mehrfach zu ergänzen, wozu indessen keine ausreichende Gelegenheit sich fand, und so sollen sie nicht länger zurückgehalten werden. V. M.

Anderseits haben wir seiner Zeit [1]) im Anschluss an zuerst von Erlenmeyer und Gütschow [2]) gemachte Beobachtungen gezeigt, dass man das Kalium- und Natriumformiat durch stürmisches Erhitzen gleichfalls ausgiebig und sogar im Vorlesungsversuche in Oxalat überführen kann.

Im Hinblick auf die gute Ausbeute an Alkalimetallformiaten erschien es als möglich, dass sich die Oxalsäure aus diesen Verbindungen und also in letzter Instanz aus Kohlenoxyd und den Aetzalkalien werde vortheilhafter als auf einem andern Wege erhalten lassen.

Die Oxalsäure bietet auch in technischer Beziehung ein gewisses Interesse und haben wir daher Herrn v. Niederhäusern veranlasst, die Umstände zu ermitteln, unter denen erwähnte Säure, resp. ihre Salze aus den Formiaten in grösster Menge entstehen. Einige weitere Versuche sind später von Herrn Schramm ausgeführt worden.

Die Untersuchung betraf das Kalium- und mehr noch das Natriumsalz der Ameisensäure, aber beiläufig sind auch das Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalz berücksichtigt worden.

Erwähnte Formiate (theils im Laboratorium dargestellte, theils käuflich bezogene und in allen Fällen so gut wie völlig reine Präparate) kamen für gewöhnlich in ein Heizbad aus Glas, dessen Benutzung aus beistehender Skizze leicht zu ersehen sein dürfte.

Als Badesubstanz diente Quecksilber oder Schwefel, in ein Paar Fällen Diphenylamin. Je nach Umständen wurden die Formiate bald rasch, bald weniger rasch erhitzt und zwar theils bei ungehindertem Luftzutritt, theils im luftverdünnten Raume, ein Paar Male auch in einem Strome von Kohlendioxyd. Während der eigentlichen Operationsdauer wurde die Badesubstanz lebhaft sieden gelassen, so dass ihr Dampf erst in einiger Höhe oberhalb des Formiatbehälters sich condensirte.



Durchmesser des äusseren Rohres 45—50mm, des inneren 15—20mm.

Wie sich zeigte, entsteht aus den Salzen der Ameisensäure, je nach der Natur ihrer Base, sowie auch je nach der Art des Erhitzens

[1]) Diese Berichte XIII, 721.
[2]) Chem. Centralblatt 1868, 420.

nur Carbonat oder aber, und zwar in leicht wechselnden Verhältnissen, eine Mischung von Carbonat und Oxalat. Dazu kommt oft noch unverändertes Formiat.

Das in der Reactionsmasse enthaltene Oxalat wurde quantitativ unter Darstellung des Calciumsalzes (Ausfällen in schwach essigsaurer Lösung durch Calciumacetat) bestimmt, dagegen das Carbonat durch Austitriren mit $^1/_{10}$ Normalsäure ermittelt.

Zunächst sei hier an das Verhalten des Natrium- und Kaliumformiats beim Erhitzen über freiem Feuer erinnert.

Die beiden Verbindungen schmelzen zu einer farblosen, sehr beweglichen Flüssigkeit, welche bei weiterer Temperaturerhöhung stark aufschäumt und lebhaft Wasserstoff entwickelt; später wird sie teigig und erstarrt schliesslich ausgesprochen blätterigkrystallinisch beim Natriumsalz, nur wenig krystallinisch und oft fast amorph für die Kaliumverbindung.

Rührt man während des Erhitzens nicht fortwährend um, so entsteht eine aus zwei Schichten gebildete, oben weisse, unten dunkle Masse.

Derartige Masse, im Glaskolben dargestellt, enthielt im Ganzen, d. h. für die beiden Schichten zusammen:

21 pCt. $Na_2C_2O_4$ und 14.5 pCt. Na_2CO_3,

während in einem andern Präparate, nach ununterbrochenem Durchrühren in einer Porzellanschale:

50.4 pCt. $Na_2C_2O_4$ und 13 pCt. Na_2CO_3

gefunden wurden.

Beim raschen Erhitzen von Natrium- resp. Kaliumformiat im Probirrohre unter lebhaftem Umschütteln erhielt Herr v. Niederhäusern auf:

50.7 pCt. $Na_2C_2O_4$ 45.8 pCt. Na_2CO_3,

und auf:

61.9 pCt. $K_2C_2O_4$ 27.1 pCt. K_2CO_3.

Unter ähnlichen Verhältnissen hatten wir früher Massen bekommen mit:

42 pCt. $Na_2C_2O_4$ und 62 pCt. $K_2C_2O_4$.

Ueberall war noch unverändertes Formiat nachzuweisen.

Versuche im Bade.

Natriumformiat.

Das Natriumsalz wird im Diphenylaminbade (310°) noch kaum zersetzt. Bei 360° (Quecksilberbad) geht es überwiegend in Carbonat, dagegen bei 440° (Schwefelbad) hauptsächlich in Oxalat über. Im ersten Falle (360°) entstand eine mehr oder weniger graue, blasige, nur wenig krystallinische Masse, im zweiten Falle war das Produkt

viel dunkler gefärbt, aber von grossblätterig krystallinischer Beschaffenheit.

Ueber die Zusammensetzung der unter verschiedenen Versuchsbedingungen gebildeten Produkte giebt die folgende Tabelle Auskunft:

Versuchsnummer	Temperatur	Zeitdauer	Atmosphäre	Reaktionsmasse	
				$Na_2C_2O_4$ in pCt.	Na_2CO_3 in pCt.
1	310°	5 Std.	Luft	0	Spuren
2	360°	id.	id.	20.8	56.5
3	id.	id.	Verdt. Luft	27.9	54.4
4	id.	id.	Kohlendioxyd	7.1	50.9
5	420°	50 Min.	Verdt. Luft	54.4	37.8
6	id.	id.	id.	52.7	—
7	id.	id.	id.	71.6	28.7
8	id.	id.	id.	72.1	28.1
9	id.	1 Std.	Luft	37.8	59.5
10	id.	id.	Luftstrom	29.6	—
11	id.	id.	Verdt. Luft	52.8	—
12	id.	id.	id.	75.2	—
13	id.	id.	Wasserstoff	54.6	—
14	id.	id.	Kohlendioxyd	29.5	59.2

Bei den Versuchen 7, 8 und 12 im luftverdünnten Raume ist stürmisch, bei 6 und 11 nur langsam, sonst in einem mittleren Tempo erhitzt worden.

Die Tabelle, obschon nicht so vollständig wie zu wünschen, zeigt doch, dass man aus dem Natriumformiat am meisten Oxalsäureverbindung erhält, wenn es im luftverdünnten Raume stürmisch bis auf höhere Temperatur erhitzt wird.

Zweifellos begünstigt die Luft resp. ihr Sauerstoff die Bildung von Carbonat aus dem Formiat, und das Gleiche gilt für einen bestimmten Temperaturintervall. Daher möglichster Ausschluss der erstern und rasches Ueberschreiten des letztern.

Kaliumformiat.

Das Kaliumsalz verwandelt sich bei 360° in eine weisse, harte, offenbar im Flusse gewesene Masse, welche, ausser noch unverändertem Ameisensäuresalz, nur Carbonat enthält (blos einmal waren Spuren von Oxalsäure nachzuweisen). Dagegen entsteht beim Siedepunkt des Schwefels viel Oxalat.

Versuchs-nummer	Tempe-ratur	Zeitdauer	Atmosphäre	Zusammensetzung der Reaktionsmasse	
				$K_2 C_2 O_4$ in pCt.	$K_2 CO_3$ in pCt.
1	360°	5 Std.	Luft	0	41.3
2	id.	10 »	id.	0	93.3
3	id.	5 »	Verdt. Luft	0	35.1
4	420°	1 »	Luft	43	56.6
5	id.	id.	Verdt. Luft	66.7	31.8
6	id.	id.	Kohlendioxyd	20.7	—

Auch wenn man vom Kaliumsalz der Ameisensäure ausgeht, wird die Ausbeute an Oxalat gefördert durch höhere Temperatur sowie Anwendung eines luftverdünnten Raumes.

Rubidiumformiat zersetzt sich gegen 360°, soweit ein einzelner Versuch zu zeigen vermag, erheblich langsamer wie das Kaliumsalz — übrigens in gleicher Art, also unter Bildung nicht von Oxalat sondern nur von Carbonat.

Calciumformiat.

Diese Verbindung wird bei 360° nur langsam verändert. Sie löste sich nach fünfstündigem Erhitzen bis an wenig Rückstand in Wasser auf. Bei einem Versuche wurden 5 pCt. Calciumcarbonat gefunden. Oxalat war nie nachzuweisen.

Im Schwefelbad wird das Calciumformiat ziemlich rasch zersetzt. Als eine Stunde (auf 440°) erhitzt worden war, lag eine dunkelbraune pulverige Substanz vor, welche ungefähr 54.5 pCt. Carbonat, ferner ½ pCt. kohlige Bestandtheile und im Uebrigen lösliche Verbindung (Formiat) enthielt. Auch hier kein Oxalat.

Um Vieles zersetzlicher wie das Calciumsalz ist das

Baryumformiat.

Dasselbe ging bei 360° allmählich in eine graue, brenzlig riechende Masse über. Sie enthielt nach 5 Stunden circa 85 pCt. Baryumcarbonat.

Im luftverdünnten Raum ist die Zersetzung des Formiats eine weniger schnelle. Unter sonst denselben Umständen wie oben gefunden 39 pCt. Carbonat.

Oxalatbildung war weder bei 360° noch bei 440° nachzuweisen.

Magnesiumformiat

zersetzt sich bei 360° nur langsam, und ohne dass Oxalsäure bezüglich ein Oxalat entsteht. — Die Masse enthielt, nach fünfstündigem Erhitzen, in einem Falle 16.1, in einem andern 12.6 pCt. Carbonat. (Titrationsergebniss. Annahme von neutralem Carbonat.)

Es sei hier angefügt, dass die Oxalate des Natriums und des Kaliums im Schwefelbade nur langsam verändert werden.

Das Natriumsalz war nach fünfstündigem Erhitzen nahe an den Wandungen des Behälters etwas grau geworden, aber weiter davon ab noch völlig weiss.

Eine Titration ergab auf die gesammte Substanz bezogen:

5 pCt. Na_2CO_3.

Dikaliumoxalat blieb unter obigen Verhältnissen zwar ganz weiss, aber nicht unverändert.

Gefunden durch Titration:

3.95 pCt. K_2CO_3.

Aeltere Lehrbücher führen an, dass die Oxalate der Alkalimetalle beim Erhitzen reines Kohlenoxyd liefern; nach neuern Angaben entsteht auch Kohlendioxyd.

Zwei Versuche, bei denen Dikaliumoxalat (scharf getrocknet) in einer Stickstoffatmosphäre, und zwar in einem Silberbehälter innerhalb eines gewöhnlichen Reagensrohres erhitzt wurde, ergaben 1 Raumtheil Kohlendioxyd auf circa 11 und 14.5 Raumtheile des Monoxyds.

Das aus Baryumoxalat durch höhere Temperatur entwickelte Kohlenoxyd war offenbar noch reicher an Kohlendioxyd.

Wie zu erwarten, enthielt der Glührückstand der Oxalate ausser Carbonaten stets auch kohlige Substanz.

Werden die angeführten Resultate unter Bezugnahme auf die Darstellung von Oxalsäure überblickt, so kann wohl nur an das Natriumformiat gedacht werden.

Das Aetznatron ist die wohlfeilste unter den Alkalimetallbasen; auch geht die synthetische Bildung des Natriumformiats (Natronkalk und Kohlenoxyd) am glattesten vor sich und liefert dieses Formiat eine vorzügliche Ausbeute an Oxalat.

Die Abscheidung von reinem Dinatriumoxalat bietet keine Schwierigkeiten. Es reicht aus, die Reaktionsmasse, behufs Entfernung von Carbonat und allenfalls noch etwas unverändertem Formiat, mit etwas Wasser abzuwaschen, dann aus warmem Wasser umzukrystallisiren.

Oxalat von solcher Darstellung ergab 34.03 pCt. Natrium (gewogen als Dinatriumcarbonat), während die Theorie 34.33 pCt. verlangt.

Das gegenwärtig im Grossen benutzte Verfahren, Oxalsäure aus Sägemehl darzustellen, soll auf zwei Theile Aetzalkali höchstens ein Theil krystallisirte Säure liefern; auch kommt in Betracht, dass die angewandte Base zum Theil das relativ kostspielige Aetzkali sein muss.

Offenbar wäre die Ausbeute von Oxalsäure aus dem Natriumformiat — vorausgesetzt, dass dessen Reaktionsmasse 60—70 pCt. enthält — um ein Bedeutendes grösser. Molekulargewicht des Oxalats, $Na_2C_2O_4$, 134, der krystallisirten Säure $[C_2H_2O_4 + 2H_2O]$ 126.

Auch sollte die sehr reinliche Beschaffenheit des Produkts aus dem Formiat (gegenüber derjenigen des Produkts aus dem Sägemehl mit Aetzalkali), sowohl mit Bezug auf die Darstellung von Oxalsäure, als auch mit Bezug auf die Regenerirung des Alkalis, von Belang sein.

Allerdings ist noch fraglich, ob sich die Umstände, welche eine gute Ausbeute an Dinatriumoxalat aus dem Natriumformiat bedingen, im Grossen werden einhalten lassen. Indessen, nach gef. Auskunft von technischer Seite, scheint dies keineswegs unwahrscheinlich zu sein.

Zusammenfassung.

Aus Natriumformiat kann Dinatriumoxalat in grosser Ausbeute erhalten werden. Das Formiat muss unter möglichstem Ausschlusse der Luft und stürmisch bis über 400° erhitzt werden. Die Reaktionsmasse enthält dann 70 und mehr Procent Oxalat. Der Rest ist Carbonat.

Bei einer weniger hohen Temperatur, so um 360°, überwiegt auffallender Weise die Bildung von Carbonat.

Aehnlich wie das Natriumsalz der Ameisensäure verhält sich auch ihre Kaliumverbindung. Doch entsteht hier bei 360° kein Oxalat, nur Carbonat. Bei höherer Temperatur findet reichliche Bildung von Oxalat statt.

Calcium-, Baryum- und Magnesiumformiat liefern beim Erhitzen, soweit ersichtlich, unter allen Umständen nur Carbonat — also gar kein Oxalat.

Ob sich Oxalsäure im Grossen aus Natriumformiat, beziehungsweise aus Kohlenoxyd und Natronkalk, wird vortheilhaft darstellen lassen, mögen Techniker entscheiden.

Uebrigens dürfte der Nachweis, dass eine Substanz wie Oxalsäure aus Materialien wie Aetznatron und Kohlenoxyd in reichlicher Menge zu erhalten ist, schon an und für sich, also auch beim Wegfall einer technischen Nutzung, von Interesse sein.

Universität Zürich, Juni 1882.

304. Ad. Claus: Ueber Nitro- und Amidoanthrachinonsulfosäuren.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Wird anthrachinonsulfonsaures Natron [1]) mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure (am besten zu gleichen Theilen) so lange erhitzt, bis sich alles klar gelöst hat, so entstehen zwei isomere Mononitroanthrachinonsulfonsäuren; die eine von diesen Säuren ist schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in verfilzten Nadeln vollständig ab, so dass die ganze Reaktionsmasse zu einem Brei erstarrt. Diese Säure ist schon vor längerer Zeit von mir in Gemeinschaft mit Mac-Houl untersucht worden, wir bezeichnen sie als Nitroanthrachinonsulfonsäure. Zur Gewinnung der zweiten, der β-Nitroanthachinonsulfosäure, welche vollständig in dem Gemisch von

[1]) Die von Mac-Houl gemachte Beobachtung, dass bei der Reduktion von Anthrachinonsulfonsäure mit Natriumamalgam neben anthracenhydrürsulfonsaurem Natron stets geringe Mengen (aber constant 2—3 pCt.) von anthracensulfonsaurem Natron erhalten werden, legte den Gedanken nahe, dass das anthrachinonsulfonsaure Natron, so wie es in den Alizarinfabriken verwendet wird, nicht einheitlich sein, sondern aus 2 Isomeren bestehen möchte. In der That glaubte Mac-Houl (Inaugural-Dissertation, Freiburg 1881, p. 25) aus einem von der »Badischen Anilin- und Soda-Fabrik« bezogenen Präparat wirklich ein zweites anthrachinonsulfonsaures Salz als in Wasser leichter lösliche und in schwammartigen Massen krystallisirende Verbindung erhalten zu haben. Allein bei der später von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Engelsing ausgeführten eingehenderen Untersuchung dieses Präparates hat sich herausgestellt, dass dieses nicht der Fall ist, sondern, dass das vermeintliche isomere nur geringe Verunreinigung seinen abweichenden Formen verdankt und z. B. durch Umkrystallisiren aus Wasser, wenn demselben einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt werden, wieder zu den bekannten Krystallblättchen, in welchen das gewöhnliche anthrachinonsulfonsaure Natron krystallisirt, führt; ferner fanden wir, dass auch das Mengenverhältniss, in welchem Anthracensulfonsäure und Anthracenhydrürsulfonsäure bei der Reduktion gebildet worden, kein constantes, sondern je nach den Versuchsbedingungen sehr variirend ist und das Gleiche auch für die Mengen des sich je nach Umständen abspaltenden Anthrachinons gilt. Uebrigens sei, um die Beschreibung der Reaktion vollständig zu geben, noch erwähnt, dass bei der ersten Einwirkung von wenig Natriumamalgam auf verdünnte Lösungen von Anthrachinonsulfonsäure deutlich die Reduktionsreaktion der Chinonverbindung zur Hydrochinonbindung beobachtet werden kann.

Die Lösungen nehmen nämlich, wenn man Temperaturerhöhung sowie Luftzutritt vermeidet nach einiger Zeit eine intensiv dunkelbraune Farbe an, die beim Durchschütteln mit Luft wieder in die ursprüngliche hellgelbe Farbe übergeht, so dass man mit derselben Flüssigkeit die Reaktion mehrmals wiederholen kann.

Schwefelsäure und Salpetersäure gelöst bleibt, ist es nöthig dieses wiederholt unter Zusatz von Wasser bis zur vollkommenen Entfernung der Salpetersäure eindampfen; durch Neutralisiren des mit Wasser verdünnten Rückstandes mit Baryt wird das in Wasser leicht lösliche Barytsalz der β-Säure leicht rein erhalten.

α-Nitroanthrachinonsulfonsäure.

Die aus dem Nitrirungsgemisch abgesaugte Säure wird am besten durch Umkrystallisiren aus kochender verdünnter Salpetersäure gereinigt: Man erhält sie auf diese Weise in kleinen, fast weissen, schwach gelben Krystallblättchen, welche bei 255° C. (uncorr.) unter Zersetzung zu einem braunen Oel schmelzen; sie ist auch in kochendem Wasser reichlich löslich und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung in glänzenden, seideglänzenden Nädelchen aus, allein diese sind so fein, dass sie eine schleimartige Masse bilden, die nicht wohl filtrirt werden kann; aus Alkohol krystallisirt die Säure ebenfalls in Blättchen. Ihre Lösungen reagiren stark sauer und beim Eindampfen derselben mit salpetersauren Salzen wird die Salpetersäure ausgetrieben.

Das Natronsalz kann man direkt durch Nitriren des anthrachinonsulfonsauren Salzes mit rauchender Salpetersäure erhalten; allein es ist lange anhaltendes Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure dazu nöthig. Nach dem vollständigen Verjagen der letzteren hinterbleibt das reine Salz, das ebenso wie das durch Neutralisiren der freien Säure mit Soda erhaltene in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, in kochendem Wasser leicht löslich ist und aus dieser Lösung in langen mattweissen Nadeln krystallisirt erhalten wird — die Krystalle enthalten 1 Molekül Wasser:

$$C_{14}H_6(NO_2)O_2 . SO_3Na + H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.85	4.77 pCt.
Na	6.20	6.47 «

Das Kalisalz ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen glänzenden Nadeln, die wasserfrei sind

$$C_{14}H_6(NO_2)O_2 . SO_3K.$$

	Gefunden	Berechnet
K	10.47	10.53 pCt.

Das Ammoniaksalz scheidet sich aus seiner heissen, wässrigen Lösung in kleinen zu einer schleimigen Masse verfilzten Nadeln aus, die beim Filtriren sofort die Poren des Papiers verstopfen; in deutlicheren Krystallen erhält man es aus Weingeist; die Krystalle enthalten $^1/_2$ Molekül Wasser:

$$C_{14}H_6(NO_2)O_2 . SO_3NH_4 + {}^1/_2H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	2.48	2.50 pCt.

Das Kalksalz ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich und kann direkt aus Chlorcalciumlösung auf Zusatz der heissen Lösung der freien Säure gefällt werden. Es bildet mikroskopische Nadeln, die 1 Molekül Wasser enthalten:

$$[C_{14}H_6(NO_2)O_2SO_3]_2Ca + H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	2.73	2.50 pCt.
Ca	5.42	5.68 »

Das Barytsalz, durch Fällen mit Chlorbaryum mit dem Natronsalz erhalten, bildet wasserfreie Krystallnadeln:

$$[C_{14}H_6(NO_2)O_2 . SO_3]_2Ba.$$

	Gefunden	Berechnet
Ba	17.10	17.12 pCt.

Das Sulfonchlorid:

$$C_{14}H_6(NO_2)O_2SO_2Cl$$

entsteht aus den getrockneten Salzen erst beim Erhitzen derselben mit Phosphorpentachlorid über 140° C.: Es ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, in heissem Toluol und Eisessig dagegen löst es sich ziemlich reichlich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in schwach gelben concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 194° C. (uncorr.) schmelzen. Es ist gegen Wasser sehr beständig und wird erst beim Erhitzen mit Wasser in eingeschmolzenen Röhren in die Sulfonsäure übergeführt. Mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Röhren auf 100° C. erhitzt bildet es, wie es scheint, kein Amid, sondern liefert ein Gemenge verschiedener gefärbter Verbindungen.

Beim Schmelzen mit Kali liefert die α-Nitroanthrachinonsulfonsäure wie ihre Salze sofort Alizarin und bei fortgesetztem Schmelzen Purpurin oder einen ihm sehr ähnlichen Farbstoff.

β-Nitroanthrachinonsulfonsäure.

Diese Säure wurde von Hrn. Albersheim aus dem wie oben beschrieben erhaltenen Barytsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure dargestellt. Sie ist in Wasser und ebenso auch in Alkohol, Eisessig und verdünnten Säuren sehr leicht löslich und wird aus allen diesen Lösungen erst beim vollständigen Eindampfen als schwach grau gefärbtes kaum krystallinisch erscheinendes Pulver erhalten, welches bei 250° C. (uncorr.) unter Zersetzung schmilzt. Wie die β-Säure selbst so unterscheiden sich auch ihre Salze von den entsprechenden α-Verbindungen durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser. Sie treibt ebenfalls die flüchtigen Mineralsäuren aus deren Salzen beim Eindampfen aus. Ihre Salzlösungen nehmen beim Stehen an der Luft nach einiger Zeit alle

eine röthliche Färbung an, entschieden in Farbe der alkalischen Reaktion des hineingeflogenen Staubes: Auf Zusatz von Alkalien tritt sofort eine intensivere Rothfärbung ein (was übrigens bei den Salzen der α-Nitroanthrachinonsulfonsäure gleichfalls der Fall ist).

Die Natrium-Kalium-Ammonium-Salze sind so leicht in Wasser löslich, dass sie nicht krystallisirt, sondern nur nach dem vollständigen Eindampfen als trockenwerdende Pulver erhalten werden konnten.

Das Baryt-Salz dagegen krystallisirt aus seiner concentrirten heissen, wässerigen Lösung in hübschen Nadeln, die immer schwach gelbroth gefärbt sind und $3^1/_2$ Moleküle Wasser enthalten:

$$[C_{14}H_6(NO_2)O_2 . SO_3]_2Ba + 3^1/_2 H_2O$$

	Gefunden		Berechnet
H_2O	7.35	—	7.29 pCt.
Ba	16.81	16.79	17.08 »

Das Kalksalz wird ähnlich in Nadeln erhalten, deren Wasserbestimmung noch aussteht.

Das Blei-Salz scheidet sich auf Zusatz von essigsaurem Blei zu der kochend heissen Lösung der freien Säure beim Erkalten in weissen, radial geordneten Nädelchen aus, welche 2 Moleküle Wasser enthalten:

$$[C_{14}H_6(NO_2)O_2 . SO_3]_2Pb + 2H_2O$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.1	3.85 pCt.

Beim Schmelzen mit Kali liefert die β-Nitroanthrachinonsulfonsäure kein Alizarin, sondern eine Schmelze, die mit schmutzigbrauner Farbe von Wasser aufgenommen wird und aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von Säuren ein graubrauner Niederschlag, mit dessen näherer Untersuchung wir eben noch beschäftigt sind.

Bei der trockenen Destillation ihrer Kalksalze entwickeln beide Nitroanthrachinonsulfonsäuren zunächst Stickoxyd resp. Untersalpetersäure und dann gehen aromatisch riechende Dämpfe über, die sich in der Vorlage zu einer festen, braunrothen Masse verdichten. Die letztere löst sich in heissem Alkohol auf und liefert beim Erkalten dieser Lösung schön rothe, glänzende Nadeln, welche unzersetzt sublimirbar sind und nach vorläufigen Bestimmungen bei 262° C. (uncorr.) schmelzen. Die Substanz verhält sich im Allgemeinen dem Amidoanthrachinon sehr ähnlich, doch möchten wir uns über ihre Natur ein bestimmtes Urtheil noch vorbehalten.

In Gemeinschaft mit Herrn Albersheim habe ich ferner die Einwirkung reducirender Mittel auf die beiden Nitrosäuren studirt. Behandelt man verdünnte Lösungen ihrer Natronsalze in der Kälte

mit Natriumamalgam, so kann man zunächst auch hier die die Anthrachinonreaktion (Bildung des Hydrochinons) deutlich beobachten: Die Lösungen nehmen eine braunrothe Farbe an, welche beim Durchschütteln mit Luft fast vollständig wieder verschwindet, sich dann beim ruhigen Stehenlassen allmählich wieder einstellt und so fort. Lässt man aber das Amalgam in grösserer Menge und längere Zeit unter stetigem Durchschütteln mit Luft einwirken, so geht die Reaktion weiter: Die Flüssigkeiten färben sich schön roth, bei grosser Concentration fast undurchsichtig schwarz und diese Färbungen lassen sich nicht wieder zum Verschwinden bringen: Es sind jetzt die entsprechenden Amidoanthrachinonsulfonsäuren entstanden Treibt man die Einwirkung noch weiter, indem man mit immer neuen Mengen Amalgam kocht, so scheidet sich unter Umständen ein unlöslicher rother Körper ab, der seinen Eigenschaften nach (Schmelzp. 250° C.) als Amidoanthrachinon anzusprechen sein dürfte. Nimmt man endlich das Kochen mit vielem Natriumamalgam mit ganz concentrirten Lösungen vor, so entwickelt sich, wie ich neuerdings mit Herrn Engelsing constatirt habe, lebhaft Ammoniak und es resultiren schliesslich anthracensulfonsaures und anthracenhydrürsulfonsaures Natron.

Auch Zinnchlorid wirkt leicht auf die Nitrosäuren ein und bildet zunächst tiefrothe Lösungen, die beim anhaltenden Kochen mit immer erneut zugesetzten Zinnchlorürmengen die rothe Farbe vollständig verlieren, und schliesslich rein gelb werden, doch gelingt es nicht, die entfärbten Verbindungen als solche zu isoliren. Offenbar liegen denselben die Amidohydroanthrachinonsulfonsäuren zu Grunde, die sich aber an der Luft schnell unter Wiederherstellung der rothen Farbe oxydiren. Die gleiche Entfärbung der anfangs roth gewordenen Lösungen erfolgt beim anhaltenden Kochen der wässerigen Lösungen der Nitrosäuren mit Zinkstaub[1]) in alkalischer Lösung kann natürlich die Bildung dieser intermediären Hydroprodukte nicht in der gleichen prägnanten Weise beobachtet werden, da dieselben in die basischen, braungefärbten Alkaliverbindungen übergehen, und daher kann auch beim Behandeln der Nitroverbindungen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung keine eigentliche Entfärbung erzielt werden, allein man kann doch beobachten, dass auch hier eine Reduktion zwischendurch eingetreten ist, denn nach bestimmter Zeit der Einwirkung hat man braungefärbte Lösungen, die beim Schütteln mit Luft wieder den rein rothen Ton des Farbstoffs annehmen.

---

[1]) Herr Engelsing, der diese Reaktion, die übrigens auch schon in der Kälte, aber viel langsamer erfolgt, zuerst beobachtete, ist mit Versuchen beschäftigt, die Hydroverbindung auf diesem Wege zu isoliren.

Eigenthümlich ist die Reaktion von Schwefelwasserstoff: Dieser wirkt nämlich auf die freien Säuren und deren Salze mit leichten Metallen in der Kälte nicht ein, wenn aber die Bleisalze mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, dann tritt mit dem Ausfällen des Schwefelbleies die Ueberführung der Nitro- in die Amidogruppe leicht ein; und die weiter unten beschriebene β-Amidoanthrachinonsulfonsäure haben wir gerade nach dieser Methode dargestellt. Zu dem Studium der Einwirkung von Schwefelwasserstoff resp. Schwefelammonium auf die Nitrosäuren in höherer Temperatur in eingeschmolzenen Röhren sind weitere Versuche eingeleitet.

α-Amidoanthrachinonsulfonsäure.

Diese Säure haben wir aus der α-Nitroverbindung mittelst Natriumamalgam dargestellt: Nachdem in die mässig concentrirte Lösung des α-nitroanthrachinonsulfonsaureu Natronsalzes ein Ueberschuss von Natriumamalgam unter fortwährendem Umschütteln eingetragen war, wurde die stark alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt und nach dem Neutralisiren mit Essigsäure auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Durch wiederholtes Ausziehen mit absolutem Alkohol lässt sich das essigsaure Natron leicht und vollständig von dem in diesem Lösungsmittel fast unlöslichen Salz der α-Amidoanthrachinonsulfonsäure trennen. Die Säure selbst wird aus der Natriumverbindung mit einer verdünnten Mineralsäure als ein feines graues Pulver gefällt, das beim Kochen mit Wasser in eine filtrirbare krystallähnliche Form übergeht. In trockenem Zustande zeigt die Säure eine helle Broncefarbe mit Metallglanz: Sie ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether nur sehr wenig löslich, von heissem Wasser wird sie dagegen ziemlich reichlich aufgenommen und diese Lösung, die im ganzen nur schwach sauer reagirt, besitzt eine schöne rothe Farbe. Auch in verdünnten Mineralsäuren ist die Säure ziemlich löslich, so dass beim Ausscheiden derselben aus ihren Salzen ein Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden ist. Beim Erhitzen der im Exsiccator getrockneten Substanz auf 110° C. verliert sie 1 Molekül Wasser (gefunden: 5.7 pCt., berechnet 5.6 pCt.), beim Erhitzen über 360° C. erleidet sie Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen. Ihre Salze sind sämmtlich intensiv roth gefärbt und die in Wasser löslichen dürften wohl zur praktischen Verwerthung als Farbstoffe sich eignen.

Das Natronsalz, welches wie oben gesagt, seiner Leichtlöslichkeit wegen aus Wasser nicht krystallisirt erhalten werden kann, bildet aus heisser weingeistiger Lösung rothe warzenförmige Krystallgruppen, welche aus kleinen Nädelchen bestehen und $1^1/_2$ Moleküle Wasser enthalten: $C_{14}H_6(NH_2)O_2 . SO_3Na + 1^1/_2 H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	7.74	7.66 pCt.
Na	6.98	7.07 »

Das Kalksalz ist in heissem Wasser ziemlich löslich und krystallisirt daraus in radial geordneten, glänzenden, schön rothen Nadeln. Es verliert bei 115° C. 5 Moleküle Wasser, indem es zu einem braunen Pulver zerfällt:

$$(C_{14}H_6(NH_2)O_2 . SO_3)_2Ca + 5H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	12.10	12.26 pCt.
Ca	5.85	6.21 »

Das Barytsalz, ebenfalls in heissem Wasser ziemlich löslich, bildet feine, glänzend rothe, büschelförmig gruppirte Nadeln, welche $3^1/_2$ Moleküle Krystallwasser enthalten:

$$[C_{14}H_6(NH_2)O_2 . SO_3]_2Ba + 3^1/_2H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	8.00	7.8 pCt.
Ba	18.34	18.46 »

Das Bleisalz krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in rothen, glanzlosen Nadeln; dieselben verlieren bei 120° $2^1/_2$ Moleküle Wasser:

$$[C_{14}H_6(NH_2)O_2SO_3]_2Pb + 2^1/_2H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5.30	5.26 pCt.

Das Kupfersalz, ebenfalls in heissem Wasser ziemlich löslich, bildet glänzende Nadeln von gelber und rother Farbe, es enthält $7^1/_2$ Moleküle Krystallwasser:

$$[C_{14}H_6(NH_2)O_2SO_3]_2Cu + 7^1/_2H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	16.62	16.83 pCt.

β-Amidoanthrachinonsulfonsäure.

Wie schon oben erwähnt, wurde diese Säure von uns aus dem β-nitroanthrachinonsulfonsaurem Blei durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhalten. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Schwefelbleis muss die intensiv rothe Lösung der Säure auf dem Wasserbade zur vollständigen Trockene verdampft werden, um sie in fester Form zu erhalten. Sie bildet so eine rothbraune, harzähnliche aber spröde Masse, die beim Zerreiben ein schön rothes fast carminfarbiges Pulver liefert. In Wasser sehr leicht löslich bildet sie concentrirte Lösungen, die tiefdunkelroth und undurchsichtig erscheinen,

aber nur schwach sauer reagiren, in Alkohol ist sie nur wenig, in Aether gar nicht löslich; krystallisirt konnten wir sie bis jetzt unter keinen Umständen erhalten. Die im Exsiccator getrocknete Substanz verliert bei 120° C. ein Molekül Wasser (gefunden 5.8 pCt., berechnet 5.6 pCt. Wasser). Beim Erhitzen schmilzt sie erst über 360° unter Zersetzung. Die Säure selbst und ihre Salze sind Farbstoffe von entschieden grösserer Farbkraft als die entsprechenden *α*-Verbindungen.

Die Salze der Alkalien so wie der alkalischen Erden und der schweren Metalle sind in Wasser ungemein leicht löslich, so dass wir dieselben bisher nicht im krystallisirten Zustande erhalten konnten. Die Analyse des Barytsalzes liess finden 18.2 pCt. Baryum, während die Formel: $[C_{14}H_6(NH_2)O_2SO_3]_2Ba$ 18.4 pCt. Baryum verlangt.

Die weitere Untersuchung dieser, sowie der vorhergehend beschriebenen Säure hat Hr. Strämper übernommen.

Schon früher hatten wir wiederholt beobachtet, dass, wenn beim Nitriren der Anthrachinonsulfonsäure das Erhitzen zu lange fortgesetzt wurde, so dass die Salpetersäure vollständig verflüchtigt war und bei gesteigerter Temperatur die Schwefelsäure zur Einwirkung kam, eine sehr lebhafte Reaktion erfolgte, in Folge deren die ganze Masse eine tief braunschwarze Farbe annimmt; beim Verdünnen mit Wasser erhält man dann je nach Umständen eine mehr oder weniger rothe oder dunkelviolette Lösung, die entschieden darauf hinweist, dass unter diesen Umständen Farbstoffe gebildet werden. Diese Beobachtung veranlasste mich in Gemeinschaft mit Hrn. Engelsing die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Nitroanthrachinonsulfonsäuren in höherer Temperatur eingehender zu untersuchen.

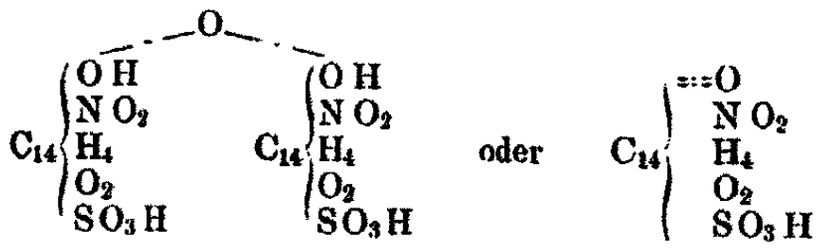
Erhitzt man *α*-Nitroanthrachinonsulfonsäure mit Schwefelsäurehydrat im Oelbad, so beginnt die oben erwähnte Reaktion, wenn das Thermometer im Oelbade eine Temperatur von 198° C. zeigt, indem unter bedeutendem Aufschäumen eine lebhafte Entwickelung von schwefligsaurem Gas eintritt. Die Flamme wird nun verkleinert, so dass die Temperatur auf etwa gleicher Höhe erhalten wird, solange bis die Schwefelsäureentbindung aufhört. Unter diesen Umständen erhält man die weiter unten zu beschreibenden Produkte, während, wenn die Temperatursteigerung ununterbrochen fortgesetzt wird, bei etwa 255° C. von neuem eine sehr heftige Umsetzung vor sich geht, in Folge deren ganz andere farblose Produkte vor sich gehen.

Wenn die Umsetzung auf die erste Phase beschränkt bleibt, so zeigt sich in dem erhaltenen Produkt eine wesentliche Verschiedenheit je nach der Menge der angewendeten Schwefelsäure. Betrug dieselbe

weniger als 20 Theile auf 1 Theil der Nitroanthrachinonsulfonsäure, so ist das Produkt von dunkelvioletter Farbe und besteht wesentlich aus zwei verschiedenen Substanzen, von denen die eine eine violettblaue Farbe, die andere eine rothe, fuchsinähnliche besitzt. Sind dagegen mehr als 20 Theile Schwefelsäurehydrat zur Anwendung gekommen, so ist nur die letztere Substanz gebildet; und wir haben durch besondere Versuche constatiren können, dass allein die Schwefelsäuremenge für die Unterschiede in den Reaktionsprodukten das maassgebende ist, da der blauviolette Körper nach seiner Isolirung durch erneutes Behandeln mit 10—12 Theilen Schwefelsäurehydrat vollständig in den rothen übergeführt werden kann.

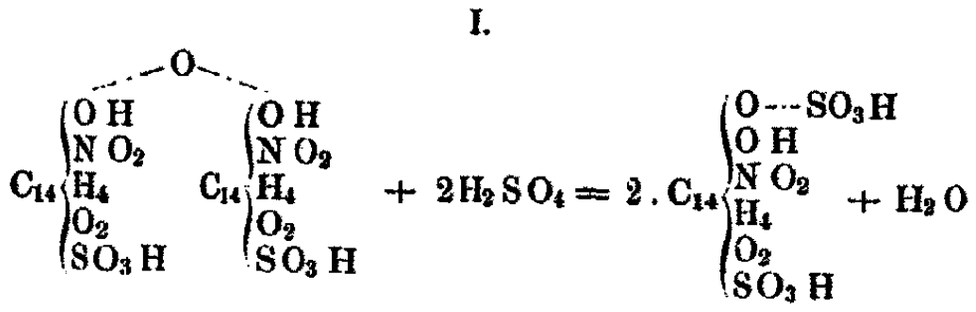
Nach unseren soweit beendigten Untersuchungen besteht ohne Zweifel das Wesen des ganzen Vorganges darin, dass unter Reduktion der Schwefelsäure zu schwefliger Säure für zwei Wasserstoffatome zwei Hydroxylgruppen eingeführt werden. Allein diese Dioxynitroanthrachinonsulfonsäure wird in beiden Fällen nicht als direktes Produkt der Reaktion erhalten, sondern die beiden oben erwähnten Produkte sind Derivate derselben!

Die blauviolette Verbindung ist ein ätherartiger Abkömmling, entweder entstanden aus zwei Molekülen der Dioxysäure durch Anhydrisirung je einer Hydroxylgruppe oder auch aus nur einem Molekül, in welchem beide Hydroxylgruppen sich anhydrisirt haben, entsprechend den folgenden Formeln:

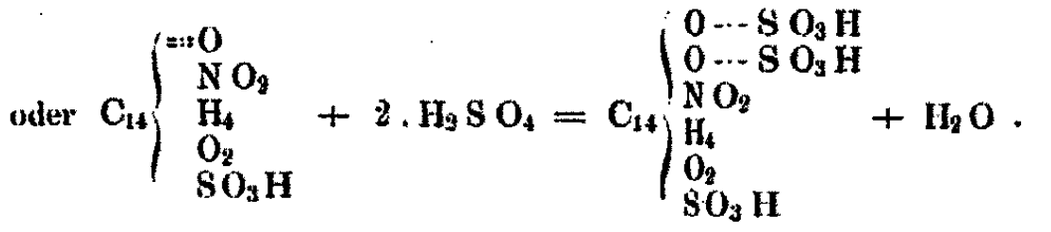


Die rothe Verbindung dagegen ist der saure Schwefelsäureäther unserer Dioxysulfonsäure, der sich aus der blauen Verbindung dadurch ableitet, dass sich unter der Einwirkung des grossen Ueberschusses an Schwefelsäure — wie es ja dem thatsächlichen Vorgange entspricht —, statt der anhydrischen Bindung zweier Hydroxylgruppen die saure Aetherschwefelsäurebindung hergestellt hat, wie es den oben gegebenen Formeln gegenüber die folgenden Gleichungen ausdrücken:

I.



II.



Leider sind beide Verbindungen sowohl im freien Zustand, wie in ihren Salzen nicht so beständig, dass es uns geglückt wäre, dieselben im vollständig reinen Zustande zu erhalten, und so die eine oder die andere Möglichkeit durch Analysen sicher zu bestimmen, allein dass das Wesen unserer Verbindungen in der eben entwickelten Anschauung richtig erklärt ist, das geht mit genügender Sicherheit daraus hervor, dass beim anhaltenden Kochen mit überschüssigen Basen aus beiden Verbindungen — aus der letzteren unter Bildung von schwefelsaurem Salz — die Dioxynitroanthrachinonsulfonsäure erhalten wird.

In unseren ersten Versuchen hatten wir immer verhältnissmässig geringe Mengen Schwefelsäure angewandt und darum stets ein Gemenge der beiden Produkte erhalten. Ehe wir nun gefunden hatten, dass die blaue Verbindung vollständig in die rothe übergeführt werden kann, haben wir uns lange bemühen müssen, eine gute Trennungsmethode der beiden Körper zu finden. Allerdings kann man in dieser Hinsicht so verfahren, dass man aus der Reaktionsmasse nach dem Verdünnen mit der gehörigen Menge Wasser die Barytsalze herstellt und diese mittelst ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser — das Barytsalz der rothen Verbindung ist leichter löslich als das der blauen — trennt. Allein abgesehen davon, dass diese Methode ihre Unannehmlichkeiten hat, insofern sie sehr grosse Volumina Wasser erfordert, ist sie auch deshalb als eine nicht glückliche zu bezeichnen, weil das rothe Salz namentlich durch wiederholtes Kochen mit Wasser unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt zersetzt wird. Viel besser dagegen gelingt die Scheidung, wenn man die abgekühlte Reaktionsmasse direkt mit immer kleinen Mengen Alkohol unter Abkühlung auszieht: Zuerst wird dann nur der rothe Schwefelsäureäther gelöst, dann allerdings folgen Lösungen, in welchen beide Körper gemischt neben einander sind, zuletzt als Rückstand aber bleibt die blaue Verbindung in nicht unbeträchtlicher Menge rein zurück.

Die blaue Verbindung, wir wollen dieselbe vorläufig Aetheroxynitroanthrachinonsulfonsäure nennen, löst sich in Wasser ziemlich leicht auf und scheidet sich beim Concentriren dieser Lösung in Form eines dunkelvioletten, auch unter dem Mikroskop kaum krystallinisch erscheinenden Niederschlages aus; durch Alkohol, in welchem sie fast

unlöslich ist, wird aus der wässerigen Lösung die Abscheidung in derselben Form bewirkt. In Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig u. s. w. ist die Verbindung vollkommen unlöslich. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze, mit Baryt ein ziemlich schwer lösliches Salz, welches wir vor der Hand namentlich untersucht haben. Bei anhaltendem Kochen mit überschüssigem Alkali wird die Aetherbindung zu zwei Hydroxylgruppen aufgelöst und dabei geht die blaue Farbe in die schön rothe Farbe, wie sie die Dioxynitroanthrachinonsulfosäure und ihre Salze besitzen, über.

Die freie Aethersäure ist nicht unzersetzt schmelzbar, wird aber erst in höherer Temperatur — über 300° C. — unter Verkohlung zersetzt.

Wie gesagt, konnten wir leider keine absolut reinen Präparate erhalten, so dass unsere Analysen keine entscheidenden Zahlen ergeben haben: Wir erhielten bei der Verbrennung der freien Säure: 48.7 pCt. Kohlenstoff, 2.39 pCt. Wasserstoff und 4.70 pCt. Stickstoff, für die obigen Formeln berechnen sich 47.1 pCt. Kohlenstoff, 1.4 pCt. Wasserstoff und 3.9 pCt. Stickstoff resp. 48.4 pCt. Kohlenstoff, 1.48 pCt. Wasserstoff und 4.03 pCt. Stickstoff.

Bei den Analysen des Barytsalzes erhielten wir 16.71 pCt., 16.75 pCt. und 16.91 pCt. Baryum — 7.82 pCt., 7.71 pCt. und 7.26 pCt. Schwefel. Die entsprechenden Berechnungen verlangen 16.2 pCt. Baryum und 7.6 pCt. Schwefel, resp. 16.5 pCt. Baryum und 7.7 pCt. Schwefel.

Die Reindarstellung des Schwefelsäureäthers der Dioxynitroanthrachinonsulfonsäure ist mit noch grösseren Schwierigkeiten verbunden und nicht minder ist das der Fall mit den Salzen desselben, die sich beim Erwärmen unter Abscheidung von schwefelsaurem Salz ununterbrochen zersetzen: Man sieht dieses am deutlichsten bei dem Barytsalz, welches nach jedesmaligem Eindunsten beim Wiederauflösen des Rückstandes in Wasser beträchtliche Mengen von schwefelsaurem Baryt liefert, während die Lösung an saurer Reaktion jedesmal zunimmt. Ehe dieses constatirt war, wurde eine grosse Menge von Analysen ausgeführt, bei welchen der Baryumgehalt von 30 pCt. — 18 pCt., der Schwefelgehalt von 10 pCt. — 12 pCt. variirte. Wir glauben jetzt, dass es überhaupt nicht möglich ist, ein derartiges Salz im reinen Zustande zu erhalten.

Die Dioxynitroanthrachinonsulfonsäure endlich haben wir durch fortgesetztes Kochen mit überschüssigen Basen aus den beiden vorhergehenden Verbindungen verschiedentlich dargestellt. Sie bildet unter diesen Umständen tief dunkelblau gefärbte basische Salze, indem auch die beiden Hydroxylgruppen ihren Wasserstoff gegen Metall austauschen. Die basischen Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die der anderen Metalloxyde unlöslich; selbstverständlich sind alle diese Salze

zur analytischen Bestimmung untauglich und wir haben uns daher vor der Hand auf die Analyse der freien Säure beschränkt:

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
C	46.50	46.39	45.99	46.02 pCt.
H	2.51	2.43	2.10	1.91 »
N	4.28	3.84	—	3.83 »
S	8.6	—	—	8.7 »

Die Bioxynitroanthrachinonsulfosäure ist in Wasser so leicht löslich, dass sie nur durch vollständiges Eindampfen der schön roth gefärbten Lösung in fester Form erhalten werden kann. Sie bildet nach dem Trocknen ein rostrothes Pulver mit grünlichem Metallreflex. Auch in heissem Alkohol ist sie ziemlich löslich und fällt beim Erkalten der concentrirten heissen Lösung als pulveriges Krystallmehl, das in trockenem Zustand ebenfalls grünen Metallschimmer zeigt, aus; in Aether ist sie vollkommen unlöslich und beim Erhitzen auf höhere Temperatur erleidet sie Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen.

Gegen reducirende Mittel verhält sich die Bioxynitroanthrachinonsulfosäure ganz analog, wie es oben für die Nitroanthrachinonsulfonsäuren beschrieben wurde. Mit der eingehenderen Untersuchung dieser Reduktionsprodukte sind wir gegenwärtig noch beschäftigt und behalten uns ebenso das weitere Studium der oben beschriebenen Farbstoffe vor, welche zu den, im deutschen Reichspatent No. 6926 (diese Berichte XII, 1736) patentirten, Farbstoffen, die aus Nitroanthrachinon u. s. w. durch Einwirkung von Schwefelsäure dargestellt werden sollen, voraussichtlich in nahem Zusammenhang stehen.

Freiburg i./B., 25. Juni 1882.

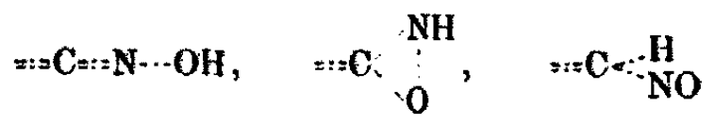
305. Victor Meyer und Alois Janny: Ueber eine neue Bildungsweise der α-Nitrosopropionsäure und die Wirkungsweise des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 27. Juni.)

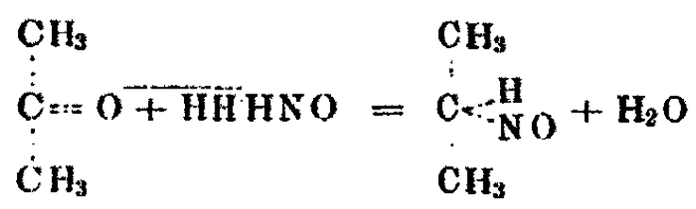
Bei der Fortsetzung unserer Versuche über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Acetone und Aldehyde der Fettreihe hat sich gezeigt, dass allgemein die CO-gruppe dieser Verbindungen in CNHO umgewandelt wird, wenn die verdünnte wässrige Lösung eines Aldehyds oder Ketons mit einer gleichfalls verdünnten Hydroxylaminlösung zusammengegossen wird. Für die Durchführung dieser Umsetzungen ist es wichtig, dass das Hydroxylamin so leicht und bei einem

Verdünnungsgrade reagirt, bei welchem Ammoniak sich gegen Acetone ganz indifferent verhält. Die Anwesenheit des letzteren ist daher unschädlich, und man darf, wenigstens zu den Synthesen der Acetoxime, unbedenklich ein noch mit etwas Salmiak verunreinigtes Hydroxylaminchlorhydrat verwenden, welches — gegenüber dem kostbaren reinen Salze — ein relativ leichter zu beschaffender Körper ist. Bei der Einwirkung des Hydroxylamins auf Aldehyde ist indessen ein salmiakfreies Präparat vorzuziehen.

Ueber die Constitution der entstehenden Verbindungen, in welchen a priori mit gleichem Rechte die Gruppen



angenommen werden können, gedenken wir uns in bestimmter Weise erst auszusprechen, sobald die Versuche über die Reaktionen des Acetoxims, $(CH_3)_2{:}{:}CNOH$, und des entsprechenden, aus Aldehyd erhaltenen »Aldoxims«, C_2H_5NO[1]) beendet sein werden. Vorläufig haben wir indessen die für eine endgültige Entscheidung wichtige Vorfrage zu beantworten gesucht, ob das Hydroxylamin, wenn auf CO-verbindungen wirkend, überhaupt im Stande ist, wahre Nitrosokörper, welche die Gruppe $C{<}^{H}_{NO}$ enthalten, zu erzeugen. Von vornherein unmöglich erscheint dies um so weniger, als ja die Constitution des Hydroxylamins selbst nicht bekannt ist, und eine Reaktion nach dem Schema:



kaum als unwahrscheinlich angesehen werden kann.

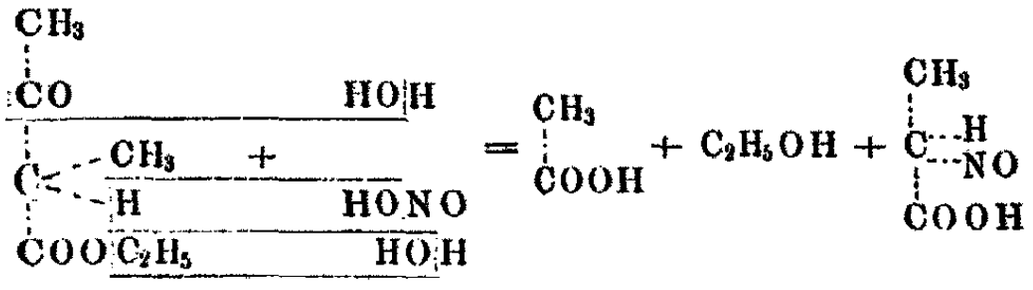
Wir haben uns daher die Frage vorgelegt, ob es möglich sei, eine Substanz, die unbestritten als eine wahre Nitrosoverbindung gilt, durch die Hydroxylaminreaktion zu erhalten. Eine solche ist die von J. Züblin und dem Einen von uns aufgefundene, von H. Gutknecht im hiesigen Laboratorium eingehender studirte α-Nitrosopropionsäure, $CH_3{\cdots}CH(NO){\cdots}COOH$.

---

[1]) Die Verbindung C_2H_5NO (Oximido- oder Nitrosoäthan), deren näheres Studium Hr. Petraczek übernommen hat, erhielt ich als eine farblose, bei 114—115° siedende Flüssigkeit aus Aldehyd und Hydroxylamin nach der Gleichung: $C_2H_4O + NH_2OH = H_2O + C_2H_5NO$.

V. Meyer.

Dieselbe entsteht bekanntlich aus Methylacetessigäther und salpetriger Säure in alkoholisch-kalischer Lösung, nach dem Schema:



und muss wohl, da sie, abweichend vom Verhalten der Nitrosoketone, die Ketinbildung nicht zeigt, sondern vielmehr, analog dem Verhalten der sonst bekannten Nitrosoverkindungen, durch nascirenden Wasserstoff glatt in α-Amidopropionsäure (Alanin) verwandelt wird, als ein normaler Nitrosokörper angesehen werden.

Diese Säure haben wir nun in der That in glatter Weise durch die Hydroxylaminreaktion erhalten, indem wir die Brenztraubensäure mit der Base behandelten.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Brenztraubensäure.

Brenztraubensäure wurde in Wasser gelöst, mit überschüssiger Sodalösung vermischt und die Flüssigkeit unter Kühlung mit Hydroxylaminlösung versetzt. Letztere bereiteten wir, wie stets, durch Lösen einer gewogenen Menge salzsauren Hydroxylamins in Wasser und Zufügen der äquivalenten Mengen 10procentiger Sodalösung. Das Hydroxylamin — durch die in der Kälte eintretende Reduktion der Fehling'schen Lösung so leicht erkennbar — verschwindet rasch, zum Ueberflusse liessen wir indessen das Gemisch über Nacht stehen; dann extrahirten wir, zur Entfernung eines in Spuren auftretenden indifferenten Nebenproduktes, die nicht sauer gemachte Flüssigkeit mit Aether, säuerten dann an und zogen abermals mit viel Aether aus, welcher nun reichliche Mengen von Nitrosopropionsäure hinterliess. Dieselbe, direkt fast völlig rein, ward durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Aether im chemisch reinen Zustande erhalten und zeigte nun alle Eigenschaften der so leicht erkennbaren α-Nitrosopropionsäure. Die höchst charakteristische Art, aus kochendem Aether, in dem sie nicht allzu löslich ist, beim Eindampfen im Becherglas ganz plötzlich als schweres, weisses Krystallmehl auszufallen, ferner die Art des Krystallisirens aus Wasser, das Verhalten gegen Silbernitrat u. s. w. stimmten genau mit dem bei der Nitrosopropionsäure Gefundenen überein. Für diese ist ferner charakteristisch, dass sie keinen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt, sondern bei ca. 177° unter stürmischer Gasentwickelung total zersetzt wird und dabei fast

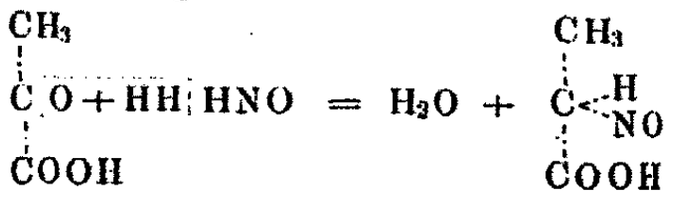
rückstandslos verschwindet. Genau dies Verhalten zeigte auch die aus Brenztraubensäure erhaltene Säure; als wir eine Probe derselben im Schmelzpunktsröhrchen mit einer Probe reiner *α*-Nitrosopropionsäure aus der hiesigen Sammlung gleichzeitig an demselben Thermometer im Schwefelsäurebade erhitzten, trat bei beiden das Zersetzungsphänomen in gleicher Art und zwar fast genau im selben Momente ein.

Um die Säure weiter mit der *α*-Nitrosopropionsäure zu identificiren, führten wir sie in den so charakteristischen Aethylester über. Das Silbersalz, mit Jodäthyl einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, lieferte denselben in den uns wohl bekannten, langen, atlasglänzenden Nadeln, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von 95° C. zeigten. — Zur Analyse führten wir die Säure in das Silbersalz über, welches ebenfalls dem von J. Züblin und dem Einen von uns beschriebenen Salze ganz glich und den berechneten Silbergehalt besass:

	Gefunden	Berechnet für nitrosopropionsaures Silber
Ag	51.44	51.43 pCt.

Die Umsetzung erfolgt, wie soeben erwähnt, glatt und lässt sich mit sehr kleinen Mengen durchführen, so dass wir glauben, das Hydroxylamin als ein brauchbares Reagens empfehlen zu können, wenn es sich um Nachweisung geringer Mengen von Brenztraubensäure handelt.

Die Säure entsteht gemäss dem Schema:

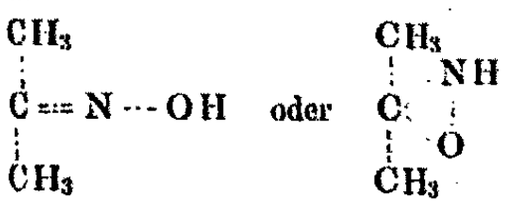


und wir glauben, dass durch diese Bildungsweise die Ansicht, dass die Hydroxylaminreaktion zu wahren Nitrosokörpern führen kann, zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht wird.

Darf man aber nun weiter den Schluss ziehen, dass auch die übrigen, durch die Hydroxylaminreaktion entstehenden Körper, die Nitrosoacetone [1]), die Acetoxime u. s. w. wahre Nitrosoverbindungen seien, dass also das Acetoxim, C_3H_7NO, Nitrosopropan, das Aldoxim, C_2H_5NO, Nitrosoäthan sei? Diese Verallgemeinerung liegt allerdings nahe, denn da Brenztraubensäure mit Hydroxylamin Nitrosopropionsäure liefert, so ist es gewiss schwer, sich vorzustellen, dass Aceton mit Hydroxylamin etwas anderes als Nitrosopropan liefere. Trotzdem möchten wir jene Schlussfolgerung zur Zeit wenigstens als verfrüht ansehen; denn gewisse Thatsachen

[1]) Diese Berichte XV, 1166.

scheinen fast darauf hinzudeuten, dass das Hydroxylamin auf Ketone in verschiedener Art reagiren und Körper von abweichender Constitution zu bilden vermöge. So wollen wir erwähnen, dass das Acetoxim von Chloracetyl und Essigsäureanhydrid mit Heftigkeit angegriffen wird, was nicht gerade zu Gunsten der Formel: $CH_3 \cdots CH(NO) \cdots CH_3$, sondern viel eher für eine der beiden möglichen Oximidformeln



spricht, während die Nitrosopropionsäure, die doch in ganz analoger Weise aus Brenztraubensäure entsteht, wie Acetoxim aus Aceton, sich anders verhält: ihr Aethyläther, der Einwirkung von Chloracetyl ausgesetzt, bleibt völlig unverändert, wie dies nach der Formel $CH_3 \cdots CH(NO) \cdots COOC_2H_5$ nicht anders zu erwarten war. —

Eine Entscheidung der Frage, ob die Acetoxime und Aldoxime die Nitrosogruppe enthalten oder nicht, wird sich vielleicht durch ein vergleichendes Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyd und auf Aethylenoxyd herbeiführen lassen. Wäre das Aldoxim, C_2H_5NO, Nitrosoäthan, so müsste in beiden Fällen die gleiche Verbindung entstehen. Derartige Versuche sind in Angriff genommen.

Bei diesem Anlasse sei noch bemerkt, dass die Liebermann'sche Reaktion auf Nitrosoverbindungen, welche zur Charakterisirung der Nitrosamine und der aromatischen Nitrosokörper so werthvolle Dienste leistet, bei den hier vorliegenden Körpern nicht verwerthet werden kann, weil Nitrosofettkörper sich gegen Phenol und Schwefelsäure sehr verschieden verhalten. Betrachtet man bei der Liebermann'schen Reaktion als charakteristisch die prächtige Blaufärbung, welche bei Behandlung der zu untersuchenden Substanz mit Phenol und Schwefelsäure, Eingiessen in Wasser und Uebersättigen mit Alkali eintritt, so zeigen unter den von uns geprüften stickstoffhaltigen Fettkörpern nur die Nitrosamine die Reaktion in ausgezeichneter Weise. Nitrosomalonsäureäther giebt dagegen eine rothe, nach ganz kurzer Zeit ausbleibende Alkalilösung, Acetoxim, Nitrosopropionsäure und ihr Aether geben farblose, Nitroäthan, Nitrosoacetessigäther und die Nitrosoacetone gelbe Lösungen.

Es soll demnächst versucht werden, die Mesoxalsäure durch Hydroxylamin in Nitrosomalonsäure überzuführen.

Zürich, im Juni 1882.

---

306. August Bernthsen und Georg Friese: Ueber Tetraphenylthioharnstoff.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Von der Anschauung ausgehend, dass man sich über die Constitution der Thioharnstoffe und Dithio(Thio-)carbaminsäuren erst dann ein sicheres Urtheil bilden könne, wenn man Substanzen auffinde, welche sich von ersteren durch Ersetzung aller Amidwasserstoffatome gegen Alkoholradicale[1]) ableiten (deren Constitution daher aus ihren Spaltungsprodukten mit Sicherheit erschlossen werden kann), und wenn diese Verbindungen mit den vielen bekannten nicht völlig oder gar nicht alkylirten Thioharnstoffen und Dithio(Thio-)carbaminsäuren in Bildung und Verhalten völlige Analogie zeigen, haben wir uns bemüht, derartige ganz substituirte Verbindungen zu gewinnen, und haben vor einigen Monaten[2]) zunächst das Aethylphenyldithiurethan

$$CS\begin{cases}N(C_2H_5)(C_6H_5)\\ S\,C_2H_5\end{cases}$$

als erstes, durch einwerthige Radicale völlig substituirtes. normales Dithiurethan beschreiben, und seine Constitution durch Bildungsweise und Verhalten sicherstellen können. Ueber ein anderes, derartiges Dithiurethan, $CS\begin{cases}N\!-\!C_6H_5\\ S\!-\!C_2H_4\end{cases}$, das Phenyldithiocarbaminäthylen, hat unmittelbar vor uns W. Will[3]) berichtet.

Wir erlauben uns, nunmehr über den zweiten Theil unserer Arbeit, welcher die Herstellung eines tetrasubstituirten Thioharnstoffs zum Ziele hatte, zu berichten.

Tetraphenylthioharnstoff, $CS\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\ N(C_6H_5)_2\end{cases}$.

Die Versuche verschiedener Chemiker, einen völlig substituirten Thioharnstoff darzustellen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Noch neuerdings hat W. Will[4]) gefunden, dass ein solcher sich nicht aus Schwefelkohlenstoff und Aethylanilin darstellen lässt. Der scheinbar aussichtsvollste Weg, die Wasserstoffatome von nicht völlig alkylirten Thioharnstoffen durch Behandeln derselben mit den Halogenverbindungen der Alkoholradicale gegen letztere zu ersetzen, kann nicht zum

---

[1]) Auch die Radicale C_6H_5 u. s. w. seien der Kürze wegen im Folgenden als Alkoholradicale bezeichnet.

[2]) Diese Berichte XV, 563.

[3]) Diese Berichte XV, 338.

[4]) Diese Berichte XIV, 1489.

Ziel führen, da man auf diesem Wege zu mit den normalen Thioharnstoffen isomeren Substanzen, den Imidocarbaminthioäthern, gelangt (Bernthsen und Klinger[1]), Will[2]), Rathke[3])). Der sog. Tetraäthylthioharnstoff Grodzki's[4]) ist nicht als solcher, sondern als Aethylimidodiäthylcarbaminthiäthyl aufzufassen, was sich — wie schon bemerkt[5]) — aus der Untersuchung seiner Spaltungsprodukte ergeben wird.

Wir haben nun das gewünschte Ziel erreicht, indem wir, unserer Ankündigung[6]) gemäss, Schwefelkohlenstoff auf das symmetrische Tetraphenylguanidin haben einwirken lassen.

Tetraphenylguanidin, $C(NH)<^{N(C_6H_5)_2}_{N(C_6H_5)_2}$, welches nach Weith aus Chlorcyan und Diphenylamin dargestellt war, wurde in Quantitäten von je 7 g mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Schwefelkohlenstoff je 1 Tag auf 130°, dann 200°, schliesslich — da noch keine Einwirkung erfolgt war — auf 260—270° zwei Tage lang erhitzt. Der dunkelbraune, von Krystallen durchzogene Inhalt der (sich ohne Druck öffnenden) Röhren wird mittelst Aether oder Schwefelkohlenstoff gelöst, das Lösungsmittel verdampft, der zähe Rückstand dann wiederholt mit heissem Alkohol durchgearbeitet. Dabei scheidet sich der Thioharnstoff als feste, braune Masse ab. Die alkoholische Lösung enthält fast keine unveränderte Base mehr, dagegen reichliche Mengen Diphenylamin und etwas braunes, schwefelhaltiges Oel oder Harz, welches wir nicht haben isoliren können.

Der Tetraphenylthioharnstoff wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus viel Alkohol, besser noch durch Lösen in sehr wenig Benzol, Abpressen des bei dessen Verdunsten resultirenden Krystallkuchens und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er bildet dann prachtvolle, centimeterlange, glasglänzende, büschelförmig gruppirte Nadeln von schwach gelber Farbe, welche sich nicht in Wasser, sehr leicht in Benzol, ziemlich leicht in Aether und in viel heissem Alkohol, sehr wenig dagegen in kaltem Alkohol lösen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 194.5°—195.5°. Verbrennung und Schwefelbestimmung bestätigten die erwartete Formel $C_{25}H_{20}N_2S$ (gefunden 8.47[7]), berechnet 8.42 pCt. Schwefel; gefunden Kohlenstoff 78.91, Wasserstoff 5.49 pCt.; berechnet Kohlenstoff 78.95, Wasserstoff 5.26 pCt).

---

[1]) Diese Berichte XII, 576; X, 492.
[2]) Diese Berichte XIV, 1485.
[3]) Diese Berichte XIV, 1774.
[4]) Diese Berichte XIV, 2754.
[5]) Diese Berichte XV, 565, Anm. 2.
[6]) Diese Berichte XV, 571.
[7]) Nach Carius wurde bei 260° oxydirt, der Röhreninhalt dann, noch mit Kali versetzt, verdampft und mit KNO_3 geschmolzen.

Der Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Es liegt also der gesuchte Tetraphenylthioharnstoff vor, welcher offenbar zunächst nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$2\,C(NH)\langle^{N(C_6H_5)_2}_{N(C_6H_5)_2} + CS_2 = C(NH)\langle^{N(C_6H_5)_2}_{N(C_6H_5)_2},\ CNSH$$

$$+ CS\langle^{N(C_6H_5)_2}_{N(C_6H_5)_2}.$$

Da unter den Reaktionsprodukten keine Thiocyanwasserstoffsäure vorhanden ist, so ist das primär gebildete Guanidinsalz derselben bei der erforderlichen hohen Temperatur offenbar weiter zerfallen unter Bildung von viel Diphenylamin und von anderen Produkten. (Als Nebenprodukt wurde in höchst geringer Menge eine in gelben Nadeln krystallisirte, in Alkohol und Benzol unlösliche Substanz beobachtet.)

Die Ausbeute an reinem Thioharnstoff erreicht kaum 60 Procent der nach obiger Gleichung zu erwartenden Menge; ein Theil desselben lässt sich vom Diphenylamin, in dessen Lösungen er löslich zu sein scheint, nur schwer durch Krystallisation trennen.

Der erhaltene Körper zeigt folgende Reaktionen: In verdünnter und concentrirter Kalilauge ist er auch in der Wärme unlöslich und wird selbst durch kurzes Schmelzen mit Kali wenig verändert. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst er sich unzersetzt mit gelblicher Farbe und wird durch Wasser wieder ausgeschieden; bei stärkerem Erhitzen tritt unter Schwefligsäureentwickelung Zersetzung und die den Diphenylaminderivaten eigenthümliche schmutzige Blaufärbung ein. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein unter Bildung intensiv gelb gefärbter Nitroprodukte. Beim Kochen der alkoholischen Lösung der Substanz mit alkalischer Bleilösung tritt keine Schwefelbleibildung ein, wohl aber dann nach Zusatz von Natriumamalgam.

Wie das Aethylphenyldithiurethan[1]) wird auch der Tetraphenylthioharnstoff bei mehrstündigem Kochen mit Quecksilberoxyd nicht verändert.

Es stimmt das zu der Darlegung Weith's, dass die Entschwefelung der Thioharnstoffe durch Quecksilberoxyd auf einer Entziehung von Schwefelwasserstoff beruht. Sie kann also nicht eintreten, wenn zur Abspaltung des letzteren keine Amidwasserstoffatome mehr disponibel sind. Wohl aus demselben Grunde wirkt Jod ebenso wenig

---

[1]) Eine nachträglich ausgeführte Analyse desselben möge hier mitgetheilt werden:

	Berechnet	Gefunden
C	58.66	58.47 pCt.
H	6.66	6.86 »

Bei sehr langem Kochen mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung scheint übrigens eine ganz geringe Einwirkung stattzufinden, wobei sich kein HgS, aber $Hg(C_2H_5)_2$ bildet.

wie beim genannten Dithiurethan[1]) ein. Das leicht substituirende Brom hingegen erzeugt krystallisirende Einwirkungsprodukte. Beim Erhitzen mit Anilin auf des letzteren Siedepunkt lässt sich keine Schwefelwasserstoffentwickelung beobachten, welche eintreten müsste, wenn ein Pentaphenylguanidin sich bilden würde. Bei Zusatz von Quecksilberoxyd zum Gemisch und Erhitzen wird letzteres sehr schnell zu metallischem Quecksilber reducirt.

Beim Erhitzen des Thioharnstoffs für sich zum Sieden tritt abweichend vom Aethylphenyldithiurethan (wenigstens partielle) Zersetzung — wohl in Folge der allzu hohen Temperatur — ein, bei welcher sich Diphenylamin bildet und Geruch nach Phenylsulfid auftritt.

Die Constitution des beschriebenen Körpers geht ausser aus seiner Darstellungweise und seinem Verhalten auch aus seinen Zersetzungsprodukten hervor. Man braucht ihn im Reagensglas nur wenige Minuten mit concentrirter Schwefelsäure, die mit etwa dem halben Volum Wasser verdünnt ist, bis zum Kochen zu erhitzen, nach dem Erkalten mit Wasser zu verdünnen und mit Aether auszuschütteln, um beim Verdunsten desselben fast reines Diphenylamin zu erhalten. Läge ein dem normalen Tetraphenylthioharnstoff isomeres Phenylimidodiphenylcarbaminthiophenyl, $C(NC_6H_5)\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\S\,C_6H_5\end{matrix}$ vor, so müssten als Spaltungsprodukte noch Phenylmercaptan und Anilin — beide leicht erkennbar — gebildet worden sein.

Bei mässiger Verseifung oder Oxydation wird voraussichtlich Tetraphenylharnstoff sich bilden, doch müssen die geeigneten Bedingungen noch ermittelt werden. 20procentige Schwefelsäure lässt bei 190° noch den grösseren Theil des Thioharnstoffs unzersetzt, verseift aber den anderen Theil weiter unter Bildung von Diphenylamin.

Die Einwirkung des Jodäthyls u. s. w. auf den Tetraphenylthioharnstoff haben wir — abgesehen von dem Grund, dass grössere Mengen desselben nur umständlich zu beschaffen sind — noch nicht untersucht, da wir durch Behandeln des kürzlich beschriebenen Aethylphenyldithiurethans mit Jodmethyl oder Jodäthyl zu eigenthümlichen Resultaten gelangt sind, die wir zunächst klar legen müssen. Während nach Will das Jodmethyladditionsprodukt des Phenyldithiocarbaminäthylens sehr leicht sein Jod und die Hälfte des Schwefels (als Mercaptan) verliert und das Monothiocarbaminäthylen bildet, giebt das entsprechende Reaktionsprodukt des Aethylphenyldithiurethans, von dem wir schon berichteten, schon an Wasser, in welchem es un-

[1]) Nach siebenstündigem Kochen der alkoholischen Lösung desselben mit Jod ist noch fast keine Einwirkung erfolgt; es lassen sich minimale Mengen weisser Nadeln und eines eigenthümlich riechenden Oels beobachten.

löslich, Jodwasserstoff (und Jod) ab, aber es wird nicht die Hälfte des Schwefels eliminirt. Der ätherische Auszug enthält eine zunächst flüssige, bald erstarrende Substanz, welche jodfrei ist und (nach Absaugen durchtränkenden Oels) aus verdünntem Alkohol in schön weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 46—47° krystallisirt. Sie scheidet sich leicht ölförmig aus und ist in absolutem Alkohol sehr leicht löslich. Sie scheint unzersetzt flüchtig zu sein. Dass das Jodmethyl zu ihrer Bildung mitwirkt, kann man daraus schliessen, dass Jodäthyl (bei 200°) eine sehr ähnliche, aber von ihr verschiedene Verbindung liefert, die bei 67½ bis 68¾° schmilzt, aber trotz gleichen Schmelzpunkts nicht mit dem ursprünglich angewandten Dithiurethan verwechselt werden kann. Die Schwefel- und Stickstoffbestimmungen ergaben fast genau soviel Schwefel und Stickstoff wie letzteres enthält, so dass zuerst an das Vorliegen eines Isomeren des Dithiurethans gedacht wurde; damit stimmt auch das Auftreten von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und eines Mercaptans bei der Zerlegung durch Salzsäure bei 180°. Die drei bis jetzt ausgeführten Verbrennungen bestätigen diese Annahme indessen nicht genügend, so dass die definitive Erkenntniss der Verbindungen weiteren Versuchen überlassen bleiben muss.

Durch die Darstellung des Aethylphenyldithiurethans

$$CS\begin{cases}N(C_2H_5)(C_6H_5)\\ SC_2H_5\end{cases}$$

und des Tetraphenylthioharnstoffs $CS\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\ N(C_6H_5)_2\end{cases}$ ist das erwünschte Ziel erreicht: man kennt nunmehr Dithiurethane und Thioharnstoffe, welche sich zweifellos von der normalen Dithiocarbaminsäure $CS\begin{cases}NH_2\\ SH\end{cases}$ und dem normalen Thioharnstoff $CS\begin{cases}NH_2\\ NH_2\end{cases}$ ableiten.

Da nun der gewöhnliche Thioharnstoff wie seine alkylirten Derivate aus den entsprechenden Guanidinen genau durch diejenige Reaktion (durch Schwefelkohlenstoff) entstehen, wie der Tetraphenylthioharnstoff aus dem Tetraphenylguanidin, so ist jetzt für sie der Analogiebeweis geführt, dass auch ihnen die normale Constitution $CS\begin{cases}NHR'\\ NR''R'''\end{cases}$ (R = H oder einwerthigen Radikalen) zukommt. Die seither bekannten Dithiocarbaminsäureäther sind meist durch Addition von Schwefelwasserstoff oder Mercaptanen an Senföle oder Rhodanäther dargestellt worden, ihre Constitution war daher nicht sicher festgestellt. Aehnliches galt für die aus Alkoholen und Senfölen entstehenden Monothiocarbaminsäureäther. So konnte C. Liebermann zur Ansicht hinneigen, dass die letzteren (sogenannten Sulfurethane, nach meiner Nomenclatur Xanthogenamide) nicht die (C = S) gruppe, sondern einen (SH) rest enthalten.

Da G. Friese und ich einerseits, Will andrerseits, jetzt gezeigt haben, dass die Dithiurethane auch nach der Schwefelkohlenstoffreaktion entstehen, und zwar sowohl die völlig als die nicht ganz durch Alkoholradikale substituirten, so ist jetzt auch für die Dithiurethane ihre Ableitung von dem (normalen) Typus $CS<^{NH_2}_{SH}$ erwiesen. Mit Recht betont Will, dass es für diese Constitution kaum einen besseren Beweis geben könne, als ihre Herstellung mittelst der Schwefelkohlenstoffreaktion.

Für die erwähnten Monothiocarbaminsäureäther ist Entsprechendes wegen ihrer Analogie mit den Dithioverbindungen nunmehr auch anzunehmen.

Für die Ansicht, welche ich früher ausgesprochen habe, dass es, wie bei den Thiamiden einbasischer Säuren, so auch bei den Thiamiden der Kohlensäure je zwei Klassen isomerer Verbindungen gebe, nämlich:

1. die Thioharnstoffe $CS<^{NH_2}_{NH_2}$ und die Imidocarbaminthiosäuren $C(NH)<^{NH_2}_{SH}$,

2. die Dithiocarbaminsäuren $CS<^{NH_2}_{SH}$ und die Imidocarbondithiosäuren $C(NH)<^{SH}_{SH}$,

3. die Thiocarbaminsäuren $CS<^{NH_2}_{OH}$ und die Imidocarbonmonothiosäuren $C(NH)<^{SH}_{OH}$,

ist jetzt der experimentelle Beweis besüglich 1. geführt; für 2. und 3. vorbereitet. Von obigen sechs Klassen von Verbindungen sind nur noch die Imidocarbondithiosäuren unbekannt, aber voraussichtlich durch Behandeln der nicht völlig substituirten Dithiurethane — die jetzt nach uns und Will leicht zugänglich geworden sind — mit Halogenalkylen zu gewinnen, so dass man dann über ihre Isomerie mit den normalen Dithiocarbaminsäuren wird entscheiden können. Ad. 3. lässt sich im Moment der analoge Beweis noch nicht erbringen, da noch keine Derivate der Imidocarbaminsäuren $C(NH)<^{NH_2}_{OH}$, welche man durch Schwefelkohlenstoff in solche der Thiocarbaminsäure überzuführen versuchen könnte, bekannt sind.

Beiläufig bemerkt dürfte die Ansicht von Griess, dass der Harnstoff die Constitution $C(NH)<^{NH_2}_{OH}$, nicht $CO(NH_2)_2$ besitze, durch obige Untersuchungen an Wahrscheinlichkeit verlieren.

Zum Schlusse seien mir einige persönliche Bemerkungen gestattet:

Ich habe in einer Vorbemerkung zu Friese's und meiner vorigen Mittheilung[1]) geäussert, Hrn. Will's Untersuchungen seien mir »recht willkommen, weil sie völlig auf den von H. Klinger und mir, sowie von mir (ferner von Wallach und Liebermann) geschaffenen Grundlagen weiterbauen und nach von mir schon angewandten Methoden Resultate ergeben haben ....«

An diesen Worten nimmt Herr Will Anstoss. Ich hätte, sie näher ausführend, daran erinnern können, dass H. Klinger und ich[2]) durch gemeinsame Untersuchung 1879 die ersten Imidocarbaminthioäther aufgefunden und einen derselben, $C(NH)\begin{matrix}<^{NH_2}\\ _{SC_7H_7}\end{matrix}$ rein dargestellt haben. Auf demselben Wege, durch Behandeln von Thioharnstoffen mit Jodäthyl u. s. w., hat Hr. Will weitere Imidocarbaminthioäther 1881 dargestellt[3]). Ich habe ferner 1878 gezeigt[4]), dass die Methode, Amidine durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in Thiamide überzuführen, eine allgemeine, nicht auf die entsprechenden Kohlensäurederivate (Guanidine, welche schon durch Hofmann[5]) in Thioharnstoffe übergeführt worden waren) beschränkte ist, und habe zuerst diese Reaktion benutzt zur Herstellung von (vorher unbekannten) Substanzen, welche, wie das Benzodiphenylthiamid, $C_6H_5\cdots CS\,.\,N(C_6H_5)_2$ zweifellos die Gruppe (CS)'', also doppelt an Kohlenstoff gebundenen Schwefel enthalten. Erst dadurch war mit Sicherheit nachgewiesen, dass die Reaktion in einem Austausch der Imidgruppe gegen ein Schwefelatom besteht.

Ich kann also nicht einsehen, warum Hr. Will an den Worten Anstoss nimmt, dass seine Arbeiten auf den von Klinger und mir, sowie von mir geschaffenen Grundlagen weiterbauen.

Wenn Hr. Will bezüglich der Schwefelkohlenstoffreaktion darauf hinweist, dass sie schon vor mir aufgefunden worden sei — wie ich selbst angegeben — so wird ihm obige Darlegung zeigen, warum ich sie eine »schon von mir angewandte Methode« nennen darf. Wenn er gegen letzteren Ausdruck opponirte und es für so wichtig hielt, dass die Wirkungsweise des Schwefelkohlenstoffs auf Guanidine schon früher durch Andere aufgefunden worden sei, so hätte er das ja bei seinem Bericht über die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf seine Imidothioäther erwähnen können, statt nur meine Untersuchungen zu citiren.

[1]) Diese Berichte XV, 563.
[2]) Diese Berichte XII, 576; X, 492.
[3]) Diese Berichte XIV, 1485.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 192, 1.
[5]) Diese Berichte II, 460.

Wesshalb endlich Hr. Will darlegt, abgesehen von Klinger's und meiner Publication von 1877, sei seine erste Abhandlung schon veröffentlicht, die zweite vollendet gewesen, ehe meine theoretische (Nomenclatur-)Abhandlung ihm zu Händen gekommen sei, ist mir auch nicht verständlich. Es kommt doch darauf an, wer die bezüglichen theoretischen Ansichten zuerst ausgesprochen hat. Hrn. Will's erste Abhandlung[1]) enthält gar keine Bemerkungen zur Theorie der Thioharnstoffe u. s. w., seine zweite ist erst nach Kenntnissnahme meiner Nomenclaturstudie[2]) abgefasst[3]) und erschienen[4]), wenn sie auch vorher »vollendet« gewesen sein mag. Es geht das z. B. daraus hervor, dass sie — zu meiner lebhaften Befriedigung — die vorgeschlagene Nomenclatur angewendet enthält.

Darum war ich berechtigt zu sagen, und nicht etwa nur »darzustellen bemüht« — wie Hr. Will sich auszudrücken beliebt —, dass seine Resultate, wie die von Friese und mir mitgetheilten, »meine Ansichten unterstützen«. Ich habe damit Hrn. Will nicht zu nahe treten, den Werth seiner sehr interessanten Untersuchungen nicht herabsetzen wollen, sondern nur die Continuität meiner bezüglichen Untersuchungen und den nahen Zusammenhang derjenigen Will's mit ihnen hervorheben wollen. Ich freue mich lebhaft, dass Hrn. Will's Ansichten mit den von mir ausgesprochenen übereinstimmen. Wenn er auch sagt, er könne meine (damalige, jetzt verwirklichte) Hoffnung nicht theilen, dass ich die völlige Analogie der tetrasubstituirten Thioharnstoffe mit den nicht ganz alkylirten nachzuweisen im Stande sein werde, so wird er doch jetzt zugeben, dass diese Analogie in der That in hohem Maasse vorhanden ist. Dass darum jede einzelne Eigenschaft, Darstellung und Umsetzung bei ihnen übereinstimmen müsse, ist nicht zu verlangen; vielmehr ist z. B. die Grenze der Uebereinstimmung dadurch gegeben, dass weder bei synthetischen noch bei analytischen Reaktionen leicht ein Loslösen eines einmal an Schwefel oder Stickstoff gebundenen Alkoholradicals von diesen Elementen stattfindet. Z. B. wird man Tetraphenylthioharnstoff voraussichtlich nicht aus Diphenylcyanamid resp. Carbodiphenylimid und Phenylsulfid darstellen können[5]), während der gewöhnliche Thioharnstoff aus Cyanamid und Schwefelwasserstoff leicht entsteht.

Heidelberg, den 24. Juni 1882.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1485.

[2]) Ich habe dieselbe als Separatabdruck aus den Verhandlungen des Naturh. Vereins zu Heidelberg auf der Salzburger Naturforscherversammlung im September 1881 vorgelegt; sie erschien am 4. Januar 1882 in den »Annalen«.

[3]) Abgefasst und abgeliefert wurde Will's zweite Arbeit wohl erst im Februar, da sie erst im dritten Heft der Berichte erschienen ist.

[4]) Am 17. Februar c.

[5]) Man vergleiche meine Anmerkung, diese Berichte XV, 569.

307. E. Külz: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Vor einem Jahre theilte ich mit[1]), dass es mir gelungen sei, aus dem Harn von grossen Hunden, die täglich 20—25 g Chloralhydrat erhielten und vertrugen, über 1 Pfund Urochloralsäure resp. urochloralsaures Natrium und Kalium darzustellen.

Die vor 3 Wochen erfolgte, denselben Gegenstand betreffende Publikation v. Mering's[2]) nöthigt mich leider aus meiner Mittheilung folgende Stellen wörtlich zu citiren:

»Das Natriumsalz, das am schönsten krystallisirt und von dem auch die specifische Drehung bestimmt wurde, hat die Formel $C_8H_{12}Cl_3NaO_7$; hierzu stimmen auch die Analysen der Säure. Eine wässrige Lösung des völlig reinen Salzes wirkt reducirend; die Reduktionskraft wird noch bedeutend erhöht, wenn die Lösung längere Zeit mit Salz- oder Schwefelsäure gekocht wird. Wenn man eine 5procentige Lösung von Urochloralsäure oder urochloralsaurem Natrium mit einer 5procentigen Salzsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler kocht, so spaltet sich die Urochloralsäure in einen chlorhaltigen Körper, der sich mit Aether ausschütteln lässt und in eine rechtsdrehende, stark reducirende Säure, die als ein Derivat des Traubenzuckers aufgefasst werden muss. (Vergl. Jaffé und Schmiedeberg, Zeitschrift f. phys. Chemie 2, S. 47, resp. 3, S. 422.) Daneben entstehen schwarze, flockige Massen, die in Aether, Alkohol und Chloroform unlöslich sind.«

»Aus dem Harn von Hunden, die Butylchloralhydrat erhalten hatten, habe ich das besonders gut krystallisirende, linksdrehende Kaliumsalz einer Säure dargestellt, die ich Urobutylchloralsäure nennen will. Eine wässrige Lösung des Salzes reducirt nicht, wohl aber sehr stark nach dem Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure. Kocht man eine wässrige Lösung des urobutylchloralsauren Kaliums in geeigneter Weise mit Salzsäure, so spaltet es sich in einen chlorhaltigen Körper, der sich mit Aether ausschütteln lässt, und in eine rechtsdrehende, stark reducirende Säure. Daneben scheiden sich ebenfalls schwarze, flockige Massen ab.«

»Somit scheint die Urochloralsäure ein Analogon zur Uronitrotoluolsäure Jaffé's, die Urobutylchloralsäure ein Analogon zur Camphoglykuronsäure Schmiedeberg's zu sein.«

---

[1]) Külz: Ueber Urochloralsäure und Urobutylchloralsäure. Centralblatt für die med. Wissensch. 1881 (7. Mai), No. 19 und diese Berichte (Referat) XIV, 2291.

[2]) v. Mering: Zur Kenntniss der Reduktionsprocesse im Thierkörper. Diese Berichte XV, 1019.

Es ist auffallend, dass Hr. v. Mering dieser Befunde nicht gedenkt. Die Kürze der Mittheilung kann dies nicht wohl rechtfertigen. Hoffentlich wird Hr. v. Mering in seiner ausführlichen Mittheilung meinen Antheil besser würdigen, als er es hier gethan hat. Im Uebrigen verweise ich auf meine in Pflüger's Archiv erscheinende ausführliche Arbeit.

---

308. G. Schultz: Ueber die molekulare Umlagerung einiger Hydrazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg i. E.]

(Eingegangen am 19. Juni.)

In Gemeinschaft mit den Herren Albert und Oscar Müller habe ich die Umlagerung einiger Hydrazoverbindungen der Benzolreihe in die isomeren Diphenylbasen studirt und will, um mir ein weiteres Studium dieser Reaktion vorzubehalten, eine kurze Mittheilung von den gewonnenen Resultaten machen. Die Umlagerung wurde stets durch Behandeln der Azokörper in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür ausgeführt. Dabei zeigte es sich, dass Azokörper, welche der Ortho- oder Metareihe angehören, durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Zinnchlorür sofort glatt — analog wie Azobenzol — in die entsprechenden Diphenylbasen übergehen. Die schwefelsauren Salze der letzteren sind gewöhnlich schwer in Wasser löslich. Azoverbindungen der Parareihe werden am leichtesten durch längeres Stehen in der Kälte mit Alkohol und Zinnchlorür reducirt und umgelagert. Azoverbindungen, welche Hydroxylgruppen oder Amidogruppen enthalten, werden jedoch nicht in Diphenylbasen verwandelt, sondern, wie bekannt, an der Bindungsstelle der beiden Stickstoffatome gespalten.

Zu dem genannten Zwecke wurden das bei 141° schmelzende Acetylamidoazobenzol und das bei 146° schmelzende Acetylamidohydrazobenzol untersucht. Das aus Di-*m*-chlorazoxybenzol und rauchender Schwefelsäure neben viel Dichloroxyazobenzol (Schmp. 114—115°) entstehende Di-*m*-chlorazobenzol und das Di-*p*-chlorazobenzol (aus Di-*p*-chlorazoxybenzol) liefern die entsprechenden Diphenylbasen. Das aus *o*-Tolidin mit salpetriger Säure entstehende Ditolyl (Sdp. 280—281°) wird durch Chromsäure zu Isophtalsäure oxydirt. Das aus *o*-Toluidin entstehende Amidoazotoluol geht mit salpetriger Säure in ein unsymmetrisches, flüssiges Azotoluol über, aus welchem ein neues Tolidin und daraus ein bei 270° siedendes Ditolyl dargestellt wurde. Letzteres wird zu Isophtalsäure oxydirt. Aus

p-Tolidin entsteht ein bei 91° schmelzendes Ditolyl. *o*-Azoäthylbenzol, schmilzt bei 47° und liefert Diamidodiäthyldiphenyl, dessen Acetylverbindung bei 307° schmilzt. *p*-Azoäthylbenzol (Schmp. 62°) krystallisirt in Blättchen, Azomesitylen (Schmp. 75°) in Nadeln.

309. F. W. Clarke: Ueber neue Tartrantimonigsaure Salze.

(Eingegangen am 30. Juni.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte XIII, 1787) wurde bewiesen, dass Brechweinstein eigentlich das Kalisalz einer eigenthümlichen, complexen, einwerthigen Säure sei, welcher der Name Tartrantimonigesäure gegeben wurde. Die folgend angegebenen Salze dieser Säure wurden im Laboratorium der Cincinnati Universität untersucht. Die Bereitungsweise bestand in der Behandlung des Baryumsalzes mit Auflösungen der schwefelsauren Verbindungen der respektiven Basen, Abfiltriren des gefällten Baryumsulfats und Eindampfung der erhaltenen Lösungen.

Das Anilinsalz $Sb\begin{cases} C_4H_4O_6 \\ OH.C_6H_7N \end{cases}$ wurde von Herrn C. S. Evans bereitet. Es bildet weisse Prismen, oft mehrere Centimeter lang, von 1.890 specifischem Gewichte bei 11°. Der gefundene Antimongehalt war 31.74 pCt., Theorie 31.74 pCt.

Herr Evans bestimmte auch das specifische Gewicht des wohl bekannten Silbersalzes und fand dasselbe 3.4805 g bei 18.2°.

Durch Einwirkung des Tetramethylammoniumiodids auf dasselbe wurde das Tetramethylammoniumsalz in sehr löslichen, seidenartigen Büscheln dargestellt. Es wurde nicht analysirt.

Das Chinin- und Atropinsalz wurden von Herrn Karl W. Langenbeck dargestellt. Beide Salze waren sehr löslich und nicht krystallisirbar. Durch Eindampfen ihrer Lösungen wurden gummiartige Rückstände erhalten; dieselben waren nach völliger Trocknung über Schwefelsäure leicht pulverisirbar. Das Chininsalz ist wasserfrei, das Atropinsalz enthält zwei Moleküle Wasser. An Wasser- und Antimongehalt ergaben die Salze folgende Procentzahlen.

Das Atropinsalz:

	Gefunden	Theorie
Sb	19.88	19.67 pCt.
H_2O	5.62	5.90 »

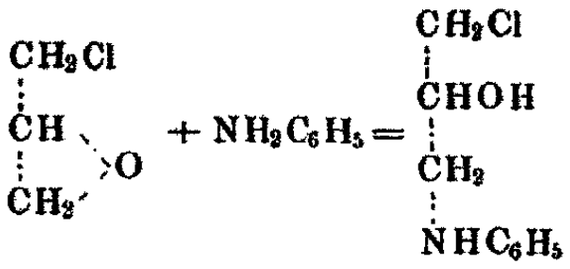
Das Chininsalz:

	Gefunden	Theorie
Sb	19.63—19.76	19.70 pCt.

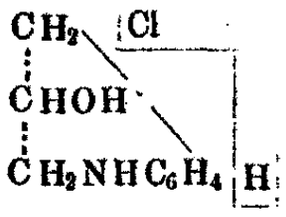
310. J. von Hoermann: Ueber neue Farbstoffe.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Nachdem Demole[1]) durch Einwirkung von Aethylenoxyd auf aromatische Amine Verbindungen erhielt, welche den Würtz'schen Oxyäthylenaminen entsprechen, war es von Interesse, auch das Verhalten des Epichlorhydrins, das ja nichts anderes ist als Chlormethyläthylenoxyd gegen aromatische Basen zu studiren. Man durfte erwarten, dass auch hier der Process in gleicher Weise wie beim Aethylenoxyd verlaufe:



Es schien aber nicht unmöglich, dass unter geeigneten Bedingungen auch das Chloratom in Reaktion trete und in den Benzolkern eingreife:



Erinnert man sich, dass das Glycerin bei der Skraup'schen Synthese des Chinolins wie bei der Bildung des Alizarinblau's nach Graebe verhältnissmässig leicht chinolinartigen Schluss giebt, so hat ein solcher Vorgang nichts Auffallendes.

Anilin verbindet sich mit Epichlorhydrin noch leichter als mit Aethylenoxyd, jedenfalls wird hier die Reaktionsfähigkeit des Anhydridsauerstoffs noch erhöht durch den Einfluss des benachbarten negativen Chloratoms. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entsteht aus dem anfangs dünnflüssigen Gemenge in Kurzem ein dicklicher Syrup. Erhitzt man die Körper etwas rasch im zugeschmolzenen Rohre, so findet plötzlich eine so energische Reaktion statt, dass leicht Explosion eintritt. Bei vorsichtigem Erhitzen auf circa 120° während 1—2 Stunden erhält man als Reaktionsprodukt einen dicklichen Syrup, der dann weder Epichlorhydrin noch Anilin mehr enthält; er besteht der Hauptsache nach aus dem chlorwasserstoffsauren Salze einer neuen Base, welche durch die Vereinigung der beiden Körper unter Salzsäure-

[1]) Diese Berichte VI, 1024 und VII, 635.

abspaltung entstanden ist [1]). Der neue Körper, der höchst wahrscheinlich eine secundäre Base ist, besitzt nur schwach basische Eigenschaften, denn er wird aus seiner salzsauren Lösung durch essigsaures Natron gefällt. Wenn man die freie Base oder das chlorwasserstoffsaure Salz mit Chloranil oxydirt, so entsteht ein blauvioletter Farbstoff.

Wie mit Anilin verbindet sich das Epichlorhydrin auch mit dessen Homologen und die Reaktionsprodukte geben bei der Oxydation mit Chloranil ebenfalls Farbstoffe von meist blau- bis rothvioletter Nüance, die jedoch alle nicht besonders schön sind.

Ein Molekül Anilin verbindet sich aber auch mit zwei Molekülen Epichlorhydrin und das entstehende Reaktionsprodukt, welches ebenfalls aus dem chlorwasserstoffsauren Salze einer, wie es scheint, tertiären Base besteht, giebt bei der Oxydation einen blauvioletten Farbstoff von grossem Glanze. Wie Anilin verhalten sich die Homologen desselben und zwar werden mit dem Eintritt von Methylgruppen mehr reinblaue Nüancen erhalten.

Die Basen lassen sich am besten darstellen, wenn man Benzol als Verdünnungsmittel anwendet, 12 Stunden bei Wasserbadtemperatur erhitzt, dann langsam im Oelbade das Benzol abdestillirt und hierbei bis 130—140° geht. Die Oxydation geschieht am besten mit Chloranil, und zwar entweder in wässeriger Lösung oder im trockenen Zustand. In beiden Fällen ist die Abscheidung der Hydrochinone durch rauchende Schwefelsäure oder concentrirte Chlorwasserstoffsäure angezeigt. Orthotoluidin giebt ein roth-, Xylidin aber ein grünstichiges Blau. Das schönste grünstichige Blau wurde durch Oxydation der Verbindung aus 2 Molekülen Epichlorhydrin und 1 Molekül Paratoluidin erhalten.

Die erhaltenen Produkte zeigen vollkommen das Ansehen wahrer Farbstoffe, lebhaften Kupferbronceglanz bei Wasserlöslichkeit. Obwohl ihre Darstellung keine besonderen Schwierigkeiten bieten würde, so sind sie doch technisch nicht verwerthbar, da sie die unangenehme Eigenschaft besitzen, sich in kochendem Wasser zu zersetzen. Deshalb stehen sie auch den Rosanilinfarbstoffen an Färbekraft bedeutend nach, sie färben meist nur etwa $^1/_3$ so stark wie die betreffenden Rosanilinfarbstoffe, das Blau aus Paratoluidin nur etwa $^1/_6$ so stark als Methylenblau, dem es in Lösung an Schönheit nicht nachsteht. Es ist auf keine Weise gelungen, beständige Produkte zu erhalten; auch durch Einführung von Sulfogruppen wird die Beständigkeit nicht erhöht, wohl aber die Schönheit der Nüance bedeutend beeinträchtigt.

---

[1]) Man könnte vielleicht glauben, dass das Chloratom zunächst in Reaktion trete; dies ist aber kaum anzunehmen, da weder Monochlorhydrin noch Dichlorhydrin auf aromatische Basen so leicht einwirken wie Epichlorhydrin, erst bei andauerndem Erhitzen findet hier Verbindung statt.

Die Lauth'sche Reaktion, auf die Base aus 2 Molekülen Epichlorhydrin und 1 Molekül Anilin angewandt, giebt neben einem fuchsinrothen Farbstoff ein Blau, das in Lösung von Methylenblau nicht zu unterscheiden ist. Beim Färben kommt jedoch die unangenehme Eigenschaft der Zersetzbarkeit wieder zum Vorschein.

Bei Aminen mit mehr Amidogruppen können mit jeder Amidogruppe 2 Moleküle Epichlorhydrin in Reaktion treten. Die Energie der Reaktion nimmt mit der Basicität der Verbindung bedeutend zu. Wird z. B. Phenylendiamin (Meta) mit Epichlorhydrin (4 Moleküle auf 1 Molekül Diamin) in eine Röhre eingeschlossen und im Wasserbade gelinde erwärmt bis zum Schmelzpunkte des Phenylendiamins (63°), so findet eine so heftige Reaktion statt, dass die stärksten Röhren explodiren. Die aus Phenylendiamin und Tolylendiamin entstehenden Produkte geben bei der Oxydation braune und gelbe Farbstoffe, die nicht besonders schön sind.

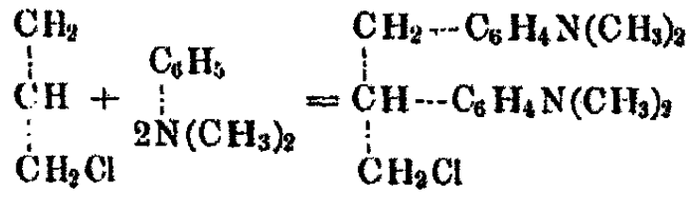
1 Molekül Epichlorhydrin verbindet sich auch mit 2 (und 3) Molekülen Amin, es muss aber das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt werden. Die entstehenden Verbindungen geben ebenfalls Farbstoffe von unansehnlicher rothvioletter bis rothbrauner Nüance.

Wenn die Farbstoffe wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit auch keine praktische Bedeutung haben, so bieten sie jedenfalls theoretisches Interesse. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, einen sicheren experimentellen Beweis für das Vorhandensein eines chinolinartigen Kernes beizubringen, ich glaube aber, dass der oben entwickelte Verlauf des Processes weitaus die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Es würden sich dann diese Farbstoffe dem längst bekannten Chinolinfarbstoffe, dem Cyanin, gewissermassen anschliessen, mit dem sie auch die angenehme Eigenschaft der Zersetzbarkeit theilen.

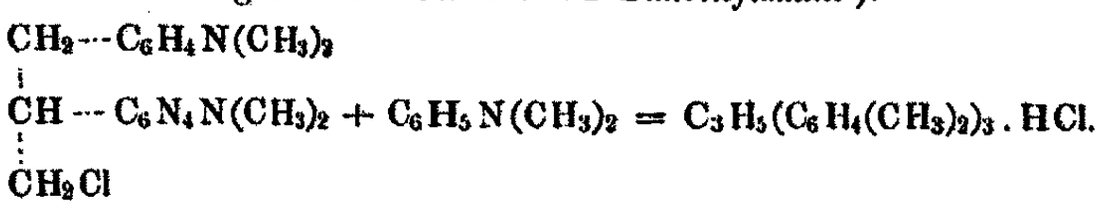
Während das eine Molekül Epichlorhydrin den chinolinartigen Schluss erzeugt, würde dem zweiten etwa eine ähnliche Rolle zufallen, wie dem Amyljodür bei der Bildung des Cyanins. Man dürfte dann erwarten, dass sich statt des zweiten Moleküls Epichlorhydrin auch andere Halogenalkyle einführen lassen. Man erhält in der That ein Aethylderivat, wenn man die aus 1 Molekül Epichlorhydrin und 1 Molekül Anilin entstehende Base mit Aethyljodür erhitzt. Das syrupöse Reaktionsprodukt giebt bei der Oxydation einen schmutzigrothbraunen Farbstoff, der ebenfalls leicht zersetzlich ist.

Noch möchte ich erwähnen, dass das Epichlorhydrin beim Erhitzen mit tertiären Basen bei Gegenwart von Chlorzink Condensationsprodukte bildet, die bei der Oxydation mit Chloranil ebenfalls Farbstoffe geben, welche aber nicht besonders schön und überdiess unlöslich in Wasser sind. Es dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen, dass der Process hier in der Weise verläuft, wie bei den O. Fischer'schen

Synthesen, indem der Anhydridsauerstoff des Epichlorhydrins in den Benzolkern eingreift:



Wahrscheinlich tritt auch das Chloratom in Reaktion wie bei der Wechselwirkung zwischen Chloral und Dimethylanilin[1]):



Secundäre Basen wirken auf Epichlorhydrin ebenfalls ein, doch findet die Reaktion bei den schwach basischen Eigenschaften derselben nur bei andauerndem Erhitzen auf höhere Temperatur (150—160°) statt, die entstehenden Verbindungen bieten wenig Interesse.

Da ich in meiner jetzigen Stellung die wissenschaftliche Untersuchung dieser Körpergruppe nicht weiter verfolgen kann, so wird Hr. Professor Erlenmeyer, in dessen Laboratorium ich das Studium dieser Reaktionen begonnen hatte, dieselbe in seinem Laboratorium fortsetzen lassen.

Blaufarbenwerk Marienberg bei Bensheim a. d. Bergstrasse.

311. E. Erlenmeyer und A. Lipp: Ueber künstliches Tyrosin.

[Vorgetragen in der Sitzung der k. bayr. Akad. d. Wissensch. vom 1. Juli von E. Erlenmeyer.]

(Eingegangen am 3. Juli.)

Schon vor langer Zeit habe ich mir die Aufgabe gestellt, das bisher nur als Zersetzungsprodukt von Eiweisskörpern gewonnene Tyrosin künstlich darzustellen. Ich habe deshalb in den letzten Jahren eine Reihe von Experimentaluntersuchungen, welche hauptsächlich den Zweck hatten, die Wege für die Lösung der genannten Aufgabe zu ebnen, in meinem Laboratorium ausführen lassen. Zuletzt habe ich in Gemeinschaft mit meinem Assistenten, Hrn. Dr. A. Lipp, einige Versuche angestellt, welche dem gesteckten Ziele näher führten und es schliesslich erreichen liessen.

[1]) O. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 206, 119.

Wir haben bei diesen Versuchen eine Anzahl neuer Verbindungen kennen gelernt, wie Parasulfophenylalanin, Para- und Orthonitrophenyl-α-nitroxypropionsäure, Paraamidophenylmilchsäure, Hydroxyhydrocarbostryl, Paraamidophenylalanin u. s. w., über deren Darstellungsweisen und Eigenschaften wir demnächst berichten werden.

Für heute will ich mich darauf beschränken, den Weg kurz anzudeuten, auf welchem wir zur künstlichen Darstellung des Tyrosins gelangt sind. Das vor Kurzem von uns[1]) beschriebene Phenylalanin wurde zunächst mit Schwefelsäure und Salpetersäure in Paranitrophenylalanin verwandelt, dieses wurde mit Zinn und Salzsäure in Paraamidophenylalanin übergeführt, das salzsaure Salz dieser Diamidoverbindung wurde dann in weingeistiger Lösung mit Salpetrigsäure behandelt und das entstandene Produkt mit Wasser erhitzt. Die eingedampfte Lösung gab an Aether eine syrupförmige Säure ab, die wahrscheinlich Parahydroxyphenylmilchsäure ist.

Der mit Aether erschöpfte Rückstand lieferte nach dem Uebersättigen mit Ammoniak beim Abdampfen eine krystallinische Masse, welche beim Auswaschen mit Wasser ein weisses Krystallmehl zurückliess, das unter dem Mikroskop die charakteristischen Formen des Tyrosins zeigte. Diese traten noch deutlicher hervor, nachdem die Substanz aus siedendem verdünntem Weingeist umkrystallisirt worden war. Als nun auch die Analyse für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff Zahlen ergeben hatte, die genau mit der Zusammensetzung des Tyrosins stimmen, wurden die Eigenschaften unseres Präparates mit denen des Tyrosins aus Horn verglichen und damit vollständig übereinstimmend gefunden.

Es ist hiernach kein Zweifel, dass es möglich ist, das Tyrosin auf dem angegebenen Weg künstlich darzustellen, respektive aus den Elementen zusammenzusetzen.

Was die Constitution betrifft, so hat sich L. Barth[2]) zwar schon im Jahre 1869 dahin ausgesprochen, dass das Tyrosin als eine Parahydroxyphenylamidopropionsäure zu betrachten sei, durch unsere Versuche ist aber erst bestimmt erwiesen, dass es von den beiden möglichen die α-Amidosäure ist, deren künstliche Darstellung weder durch die von Barth[3]) noch durch die von Beilstein und Kuhlberg[4]) projektirten Reaktionen gelingen konnte.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1006.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 152, 100.
[3]) ibid. 163, 296.
[4]) ibid. 163, 142.

312. A. Spiegel: Ueber die Vulpinsäure.

IV. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaft in München.]

(Eingegangen am 30. Juni.)

In meiner letzten Mittheilung[1]) habe ich das Verhalten eines der Reduktionsprodukte der Pulvinsäure, der Dihydrocornicularsäure beschrieben. Inzwischen sind die übrigen Reduktionsprodukte untersucht und als bei der Entstehung der Dihydrocornicularsäure auftretende Zwischenstufen erkannt worden. Auf Grund der gesammelten Erfahrungen ist es jetzt möglich, nicht allein die Stadien, in welchen die Reduktion der Pulvinsäure vor sich geht, zusammenzustellen, sondern es ergiebt sich auch für die Pulvinsäure, resp. die Vulpinsäure, eine Constitution, welche die merkwürdigen Spaltungen, die diese Säuren erleiden, in sehr einfacher Weise erklärt. Im Folgenden beabsichtige ich nur eine kurze Uebersicht der erlangten Resultate zu geben, indem sich die ausführliche Abhandlung für die Annalen in Vorbereitung befindet.

§ 1. Reduktion der Pulvinsäure.

Sie vollzieht sich unter Aufnahme von Wasserstoff und Abgabe eines Moleküls Kohlensäure. Die Reduktionsprodukte theilen mit der Pulvinsäure die Fähigkeit, Anhydride zu bilden, deren Lactonnatur feststeht. Sie werden in der Reihenfolge, wie sie nachstehende Zusammenstellung zeigt, gebildet.

	Säuren		Lactone
1.	Pulvinsäure	$C_{18}H_{12}O_5$	$C_{18}H_{10}O_4$
2.	Carboxylcornicularsäure .	$C_{18}H_{14}O_5$	$C_{18}H_{12}O_4$
3.	Cornicularsäure	$C_{17}H_{14}O_3$	$C_{17}H_{12}O_2$
4.	Dihydrocornicularsäure	$C_{17}H_{16}O_3$	$C_{17}H_{14}O_2$
5.	Isodihydrocornicularsäure		
6.	Tetrahydrocornicularsäure .	$C_{17}H_{18}O_3$	$C_{17}H_{16}O_2$
7.	Diphenylbaldriansäure . .	$C_{17}H_{18}O_2$	—

Von den Zwischenstufen finden sich 2, 3, 5 und vermuthlich auch 6 in dem in meiner letzten Mittheilung erwähnten schmierigen Theil des Produktes der Reduktion der Pulvinsäure mit Zinkstaub und Ammoniak, während 4 den krystallisirten Theil ausmacht.

Das schmierige Gemenge von Säuren wurde mit Essigsäureanhydrid behandelt und die dadurch gebildeten festen Anhydride durch Krystallisiren aus Alkohol von einander und von einem schmierig bleibenden Theil getrennt.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1686.

Lacton der Carboxylcornicularsäure $C_{18}H_{12}O_4$.

Es krystallisirt aus Alkohol in kurzen, dicken Prismen von gelber Farbe, aus Benzol in langen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 215°. Von Natur eine Lactonsäure, giebt es beim Behandeln mit Ammoniak oder kohlensauren Alkalien in der Kälte schwer lösliche, gelbe Salze der Zusammensetzung $C_{18}H_{11}O_4M$. Versucht man durch Erwärmen die Lactongruppe aufzulösen, um zu Salzen der Formel $C_{18}H_{12}O_5M_2$ zu gelangen, so wird zwar die Lactonbindung gesprengt, allein gleichzeitig wird Kohlensäure abgespalten und es entstehen farblose Salze der Cornicularsäure.

Lacton der Cornicularsäure $C_{17}H_{12}O_3$.

In Alkohol schwerer löslich als sein Carboxylderivat, wird es daraus in verästelten, gelben, am Lichte heller werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt 141° erhalten. Wässerige kaustische Alkalien lösen es selbst beim Kochen nicht auf, jedoch giebt es beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit wenig wässeriger Lauge Salze der Cornicularsäure.

Cornicularsäure $C_{17}H_{14}O_3$.

Sie wird aus ihren nach den zwei beschriebenen Methoden erhaltbaren Salzlösungen durch Säuren in Form von Oeltropfen abgeschieden, die alsbald zu langen farblosen Nadeln erstarren. Während sie aus Benzol in farblosen, rosettenförmig gruppirten Täfelchen vom Schmelzpunkt 115° krystallisirt, zerfliesst sie mit Alkohol. Für sich erhitzt, geht sie unter Aufkochen in ihr gelbes Lacton über. Dagegen gab sie beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein dickflüssiges, nicht krystallisirbares Oel, das, da es in Alkalien unlöslich ist, vielleicht ein Essigsäureadditionsprodukt des Lactons vorstellt und den schmierig bleibenden Theil des mit Essigsäureanhydrid behandelten Gemenges von Reduktionsprodukten ausmachen dürfte. Mit Zinkstaub und Natronlauge erwärmt, geht die Cornicularsäure in die früher beschriebene Dihydrocornicularsäure über.

Lacton der Isodihydrocornicularsäure $C_{17}H_{14}O_2$.

Wird neben den beiden vorerwähnten Lactonen auf ähnliche Weise gewonnen. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, am Lichte gelb werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt 102—105°. Die erhaltene Menge war zu gering, um nach Feststellung der Zusammensetzung eine weitere Untersuchung zuzulassen.

Dihydro- und Tetrahydrocornicularsäure sind in der 3. Mittheilung beschrieben worden.

Diphenylbaldriansäure.

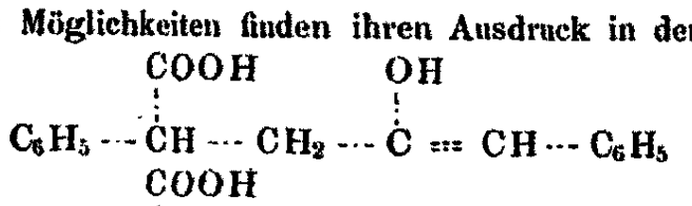
Wie schon in meiner 3. Mittheilung angedeutet wurde, ist die Tetrahydrocornicularsäure als Diphenyloxybaldriansäure aufzufassen. Ihre Reduktion zu Diphenylbaldriansäure gelingt nur schwer unter Anwendung von Jodphosphor und Jodwasserstoff. Die Diphenylbaldriansäure wurde so neben einer jodhaltigen Säure als dickflüssiges farbloses Oel erhalten, konnte aber aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden.

§ 2. Constitution der Reduktionsprodukte.

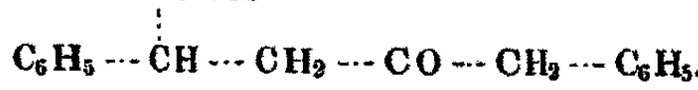
a) Dihydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$.

Unter den Reduktionsprodukten der Pulvinsäure besitzt die Dihydrocornicularsäure deshalb erhöhtes Interesse, weil sich die übrigen direkt von ihr ableiten lassen und weil sie in Folge ihrer genau verfolgbaren Spaltungsfähigkeit einen Einblick in ihre Constitution und damit in die der Pulvinsäure ermöglichte. Ihr Zerfallen beim Erhitzen mit Kalilauge in Phenylbernsteinsäure und Toluol lässt sich am einfachsten erklären, wenn man sie als Phenylbernsteinsäure auffasst, in welcher von der dem Phenylrest am fernsten stehenden Carboxylgruppe entweder der Carbonylsauerstoff durch den zweiwerthigen Benzalrest oder das Hydroxyl durch den einwerthigen Benzylrest ersetzt ist.

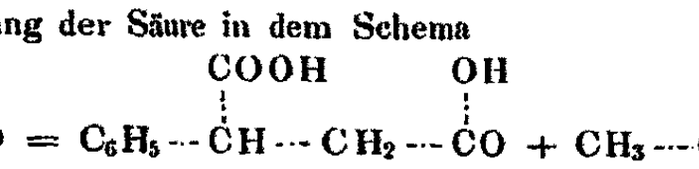
Diese zwei Möglichkeiten finden ihren Ausdruck in den Formeln



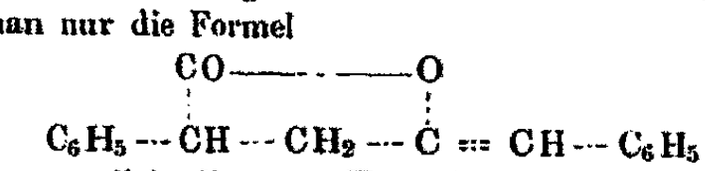
und



und die Spaltung der Säure in dem Schema



Die erste Formel scheint eine Bestätigung in dem Umstande zu finden, dass die Dihydrocornicularsäure für sich oder mit Essigsäureanhydrid erhitzt ein in wässrigen Alkalien unlösliches Lacton $C_{17}H_{14}O_2$ liefert, dem man nur die Formel



zuschreiben kann; allein die erste Formel steht im Widerspruch mit dem von Erlenmeyer[1]) aufgestellten Satz, nach welchem alle ter-

[1]) Diese Berichte XIII, 309.

tiären Alkohole, in welchen zwei Affinitäten des Radicals COH durch zwei Affinitäten eines Kohlenstoffatoms gesättigt sind, in Ketone übergehen und demgemäss die Dihydrocornicularsäure nur im Entstehungszustande die in der ersten Formel ausgesprochene Constitution besitzen könnte.

Um diese Frage zu entscheiden versuchte ich durch Acetyliren des Methyläthers der Dihydrocornicularsäure das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe nachzuweisen, allein der Aether blieb selbst beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° unverändert. Es folgt hieraus, dass die Dihydrocornicularsäure eine der zweiten Formel entsprechende Constitution besitzt, und dass der Bildung des Lactons eine Verwandlung der $\cdots CO \cdots CH_2 \cdots$ Gruppe in die

$$\begin{array}{l} OH \\ \vdots \\ \cdots C = CH \cdots \end{array}$$ Gruppe

vorangeht.

Eine Bestätigung dieses Schlusses findet sich in dem Umstande, dass die Dihydrocornicularsäure bei der Destillation mit Kalkhydrat in Kohlensäure und ein diphenylirtes Methyläthylketon zerfällt

$$= C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CO \cdots CH_2 \cdots C_6H_5 + CO_2.$$

Dieses Keton zeigte in seinen Eigenschaften Uebereinstimmung mit einem Keton, das ich durch Destillation eines Gemenges von hydrozimmtsaurem und phenylessigsaurem Kalk erhalten konnte.

In der Tetrahydrocornicularsäure ist die Ketongruppe zur Hydroxylgruppe reducirt und geht deshalb diese Säure von selbst in ihr, einem diphenylirten Valerolacton entsprechendes Lacton über

$$\begin{array}{l} CO \text{——} \cdots \text{——} O \\ \vdots \qquad\qquad\quad \vdots \\ C_6H_5 \cdots CH \cdots CH_2 \cdots CH \cdots CH_2 \cdots C_6H_5. \end{array}$$

b) Cornicularsäure, $C_{17}H_{14}O_3$.

Die Leichtigkeit, mit der sie in ihr soeben erörtertes Dihydroderivat übergeht, lässt für sie nur eine Formel zu:

$$\begin{array}{l} COOH \\ \vdots \\ C_6H_5 \cdots C = CH \cdots CO \cdots CH_2 \cdots C_6H_5 \end{array}$$

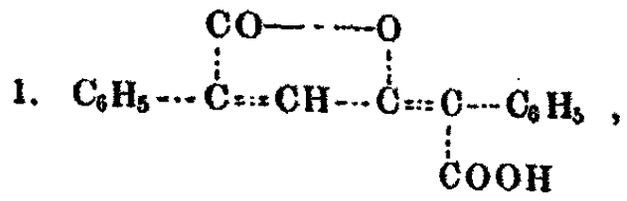
d. h. sie leitet sich von der Phenylfumarsäure in derselben Weise ab, wie ihr Wasserstoffadditionsprodukt von der Phenylbernsteinsäure. Ihr Lacton ist nach der Formel

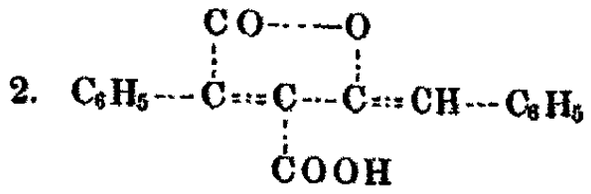
$$\begin{array}{l} CO \text{—} \cdots \text{—} O \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ C_6H_5 \cdots C = CH \cdots C = CH \cdots C_6H_5 \end{array}$$

constituirt.

c) Lacton der Carboxylcornicularsäure, $C_{18}H_{12}O_6$.

Es ist um eine Carboxylgruppe reicher, als das zuletzt erwähnte Lacton und kann nur nach den beiden Schemata:

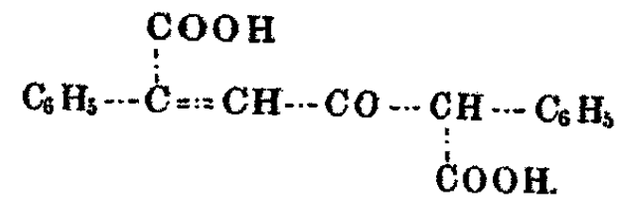




aufgebaut sein, wovon das erste aus den folgenden Gründen den Vorzug verdient.

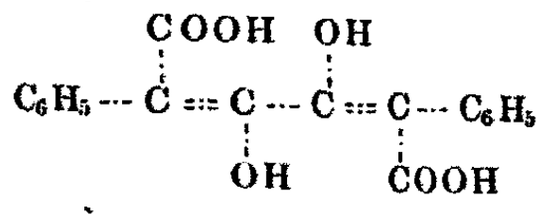
Die Carboxylcornicularsäure entsteht aus der Pulvinsäure durch so gelinde Reduktion, dass sie die Carboxylgruppen in derselben Weise gebunden enthalten muss, wie diese. Die Pulvinsäure wird aber mit Leichtigkeit durch die Einwirkung von Barytwasser in 2 Moleküle Phenylessigsäure und 1 Molekül Oxalsäure gespalten, wesshalb in ihr beide Carboxylgruppen an den den Phenylresten am nächsten stehenden Kohlenstoffatomen sitzen. Das oben angeführte, zweite Schema ist desshalb für das Lacton der Carboxylcornicularsäure ausgeschlossen.

Die Carboxylcornicularsäure selbst, $C_{18}H_{14}O_5$, ist existenzfähig, da sie in dem schmierigen Gemenge von reducirten Säuren enthalten sein muss. Auch dürfte sie sich unter Anwendung von Vorsichtsmaassregeln aus ihrem Lacton erhalten lassen. Ihre Constitution findet ihren Ausdruck in der Formel

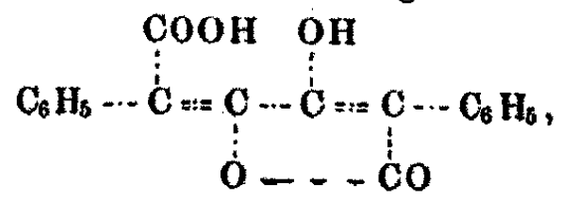


§ 3. Constitution der Pulvinsäure und ihres sauren Methyläthers, der Vulpinsäure.

Die Pulvinsäure $C_{18}H_{12}O_5$ unterscheidet sich von der Carboxylcornicularsäure $C_{18}H_{14}O_5$ durch den Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen und ihre hypothetische Rückbildung aus der Letzeren kann man sich nur so denken, dass diese zu einem hypothetischen Pulvinsäurehydrat $C_{18}H_{14}O_6$



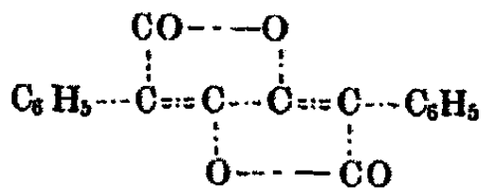
oxydirt und dieses wieder unter Wasserabgabe in die Lactonsäure



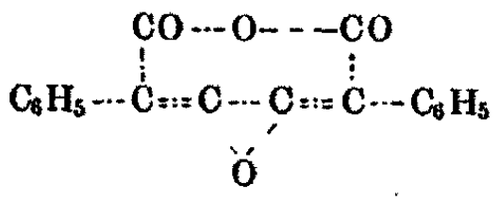
nämlich die Pulvinsäure übergeführt würde.

Meine Aufgabe besteht nun darin, die Constitution der Derivate der Pulvinsäure von diesem Schema abzuleiten und ihre Spaltungen damit in Einklang zu bringen.

Dem Pulvinsäureanhydrid kommt die Formel



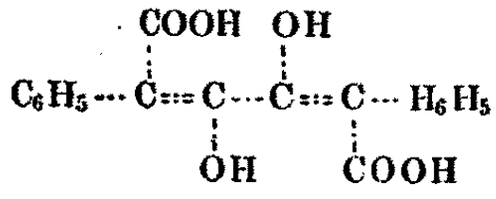
zu, welche erklärt, warum dieses Anhydrid gerade so wie die übrigen oben aufgezählten Lactone in Alkalien sich nicht löst und auch keine Diacetylverbindung liefert, was Beides der Fall hätte sein müssen, wenn ihm die Constitution



zuzuschreiben wäre.

Das Pulvinsäureanhydrid $C_{18}H_{10}O_4$ ist daher aufzufassen als ein Diphenyldiacetylen $C_6H_5 - C \equiv\equiv C - C \equiv\equiv C - C_6H_5$, an dem 2 Molekule Kohlensäure so angelagert sind, dass ein Doppellacton entsteht. Erinnert man sich, dass Baeyer von dem nitrirten Diphenyldiacetylen zum Indigo gelangte, so gewinnt dadurch die ganze Gruppe von Derivaten der Pulvinsäure an Interesse und ist es nicht ausgeschlossen, dass man von ihnen ausgehend auch Indigo erhalten kann.

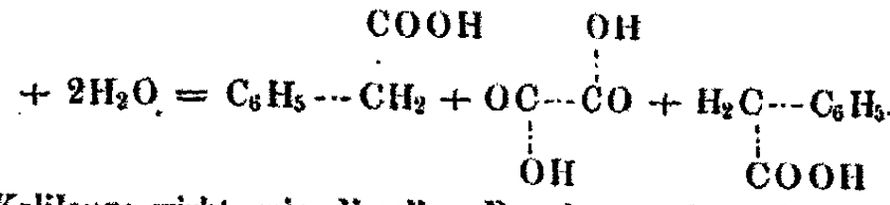
Spaltungen der Pulvinsäure. In der Pulvinsäure ist eine der beiden Lactonbindungen des Anhydrids gelöst. Das Geschlossenbleiben der anderen scheint Bedingung für die Existenz der Pulvinsäure zu sein. Denn versucht man sie durch Einwirkung von Alkalien zu sprengen, um zu der oben erwähnten hypothetischen Säure



zu gelangen, die analog der aus einem gelben Lacton erhaltbaren Corni-

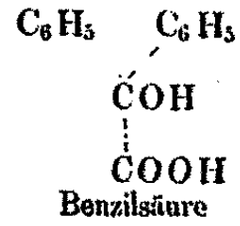
cularsäure farblos sein dürfte, so tritt unter Aufnahme von Wasser der Zerfall des ganzen Moleküls ein.

Barytwasser bewirkt nach der Beobachtung von Möller und Strecker Spaltung in 2 Moleküle Phenylessigsäure und 1 Molekül Oxalsäure

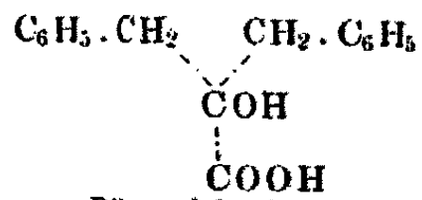


Kalilauge wirkt, wie dieselben Forscher gezeigt haben, unter Bildung von 2 Molekülen Kohlensäure und 1 Molekül Oxabenzylsäure, von ihnen für Oxatolylsäure gehalten, auf die Pulvinsäure ein. Die Erklärung des Vorgangs gelingt leicht, wenn man sich erinnert, wie Erlenmeyer[1]) den Vorgang bei der Entstehung von Acetophenon aus der Dibromhydratropasäure von Fittig und Wurster interpretirte. Jene hypothetische Säure, das Pulvinsäurehydrat, ist nämlich der Phenyloxyacrylsäure analog constituirt und folgt dem Erlenmeyer'schen Satz, indem sie in Kohlensäure und ein Doppelketon zerfällt:

Dieses Doppelketon ist aber ein Homologes des Benzils und liefert beim Kochen mit der Kalilauge, die seine Entstehung bewirkte, gleich die der Benzilsäure homologe Dibenzylglycolsäure oder Oxabenzylsäure.

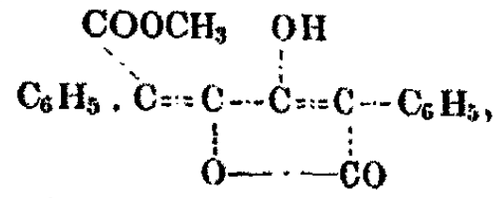


Benzilsäure



Dibenzylglycolsäure.

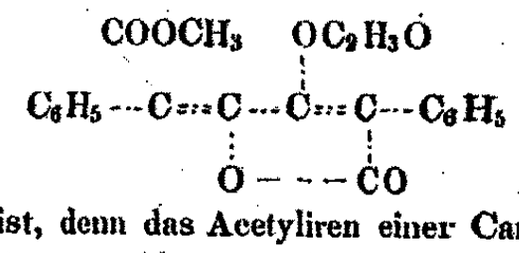
Aether der Pulvinsäure. Die Pulvinsäure ist zweibasisch und liefert zwei Reihen von Salzen und Aethern. Zu den sauren Aethern gehört die Vulpinsäure mit der ihre Constitution ausdrückenden Formel



ferner die entsprechende Aethylpulvinsäure, welche ich in der ersten Mittheilung beschrieben habe, sowie eine Isovulpinsäure, die man neben Vulpinsäureanhydrid beim Erhitzen der Vulpinsäure erhält und die aus Alkohol in prachtvoll goldglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 124° krystallisirt.

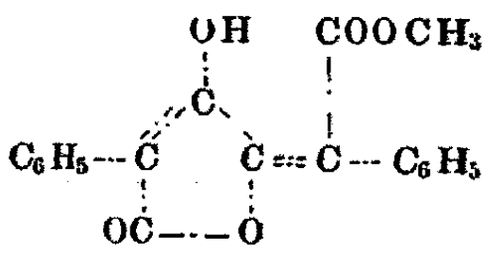
[1]) Diese Berichte loc. cit.

Die Vulpinsäure ist einbasisch und liefert denselben Pulvinsäure dimethyläther, den man aus dem neutralen Silbersalz der Pulvinsäure erhält. Ihre sauren Eigenschaften verdankt sie einer an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom sitzenden Hydroxylgruppe. Nur durch diese Annahme lässt sich erklären, warum die einfach acetylirte Vulpinsäure

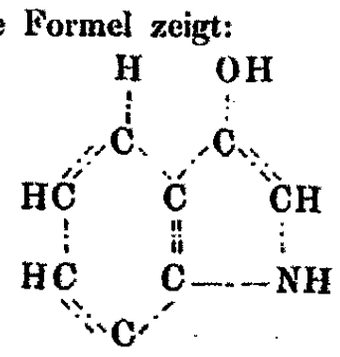


nicht mehr sauer ist, denn das Acetyliren einer Carboxylgruppe auf so einfachem Wege ist ausgeschlossen. Auch aus der Existenz einer Isovulpinsäure geht hervor, dass die zwei sauren Affinitäten der Pulvinsäure verschiedener Natur sind.

Ich schreibe aber dem tertiären Hydroxyl der Vulpinsäure nur deshalb an saure grenzende phenolartige Eigenschaften und dem Erlenmeyer'schen Satz gegenüber Existenzfähigkeit zu, weil es an einem durch die Lactonbindung hergestellten Ringe steht; es wird dies ersichtlicher, wenn man obige Vulpinsäureformel in folgender Weise schreibt:



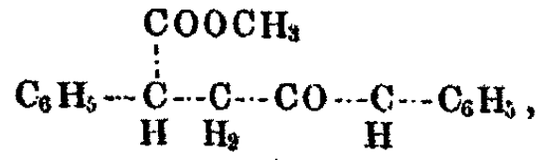
Bekanntlich erklärt man die phenolartigen Eigenschaften des Indoxyls durch die Annahme eines tertiären Hydroxyls, dessen Wasserstoff durch Metalle ersetzbar ist, weil es an einem ringförmigen Atomcomplex sitzt, wie seine Formel zeigt:



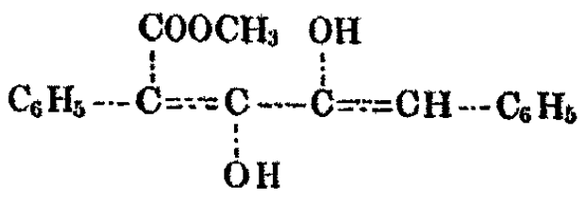
Da nun der Ring, welcher sich in der Vulpinsäure findet, an negativen Elementen viel reicher ist, als derjenige im Indoxyl, so erscheint meine Annahme um so mehr gerechtfertigt. Zu wünschen bleibt allerdings, dass uns die umfangreichen Untersuchungen Fittig's über die Lactone noch mit auf synthetischem Wege zu erhaltenden analogen Körpern bekannt machen werden. Da an der merkwürdigen Atomgruppirung, der die färbenden Eigenschaften der Vulpinsäure zu-

zuschreiben sind, die beiden Phenylreste nicht betheiligt sind, so ist nicht abzusehen, warum nicht auch eine der fetten Reihe allein angehörige Säure von ähnlichen Eigenschaften existiren solle.

Bei der Reduktion der Vulpinsäure verschwindet die ringförmige Gruppirung der Atome der Seitenkette und damit die Farbe. Man erhält den Methyläther der Dihydrocornicularsäure



der keine sauren Eigenschaften mehr besitzt und sich nicht acetyliren lässt. Es wird hierbei wohl zunächst der Ring unter Wasseraufnahme und Kohlensäureabspaltung gelöst und der entstandene intermediäre Körper



in den obigen durch Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen übergeführt, wovon zwei einfach addirt und zwei zur Reduktion jener Hydroxylgruppe verwendet werden, die mit der abgespaltenen Carboxylgruppe zur Lactongruppe condensirt gewesen war.

Mit der Constitution der Vulpinsäure ist auch diejenige der Pulvinsäure erklärt, da sie durch blosses Verseifen aus der Ersteren entsteht. Ihren zweibasischen Charakter verdankt sie dem gleichzeitigen Vorhandensein einer Carboxyl- und einer mit sauren Eigenschaften ausgestatteten Hydroxylgruppe. Man kann sich die Pulvinsäure als ein Condensationsprodukt denken, das aus 1 Molekül Oxalsäure und 2 Molekülen Phenylessigsäure in der Weise entstanden ist, dass die Carboxylsauerstoffe der Oxalsäure mit den Wasserstoffatomen der Seitenkette der Phenylessigsäure austreten und das eine der 2 von der Oxalsäure herrührenden Hydroxyle mit der Carboxylgruppe eines Phenylessigsäurerestes Lactonbindung eingeht.

Vor einiger Zeit hat O. Hesse aus der Flechte *Calycium chrysocephalum* das Calycin erhalten, das sich in seiner Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_5$ von dem Pulvinsäureanhydrid durch den Mehrgehalt von 1 Molekül Wasser unterscheidet. Auch seine Zersetzung in Phenylessigsäure und Oxalsäure ist derjenigen der Pulvinsäure ganz analog und macht es wahrscheinlich, dass seiner Constitution eine ähnliche Gruppirung der Kohlenstoffatome zu Grunde liegt.

München, 1. Mai 1882.

Referate.

Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie.

Ueber Doppelsalze durch Schmelzung dargestellt von Berthelot und Ilosvay (*Compt. rend.* 94, 1487). Die Verfasser haben eine ausführliche Reihe calorimetrischer Versuche angestellt, über die Wechselwirkung der Chloride, Sulfate und Carbonate von Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, wenn diese Salze paarweise zusammengeschmolzen werden. Die Schmelzprodukte wurden gleich nach dem Erkalten und zwei Monate später in gleichen Wassermengen bei gleichen Temperaturen gelöst, die Lösungswärme gemessen und mit der Lösungswärme der einzelnen Bestandtheile verglichen. (Vgl. W. Ostwald, *diese Berichte* XV, 349.) Die Mittheilung enthält die Ergebnisse der Beobachtung in einer Tabelle, für welche hier der Raum fehlt. Die daraus zu ziehenden Schlüsse sollen nachfolgen. Horstmann.

Ueber die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe von D. Mendelejew (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1) 230). Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass bei Durchsicht der thermochemischen Data über die Verbrennungswärmen, hauptsächlich von Kohlenstoffverbindungen, es sich ersehen lässt, dass bis jetzt nicht genügend darauf geachtet ist, um aus den kalorimetrischen Daten die Einflüsse physikalischer und mechanischer Veränderungen, von denen die chemischen Reaktionen begleitet werden, auszuschliesssen. Wenn z. B. Kohlensäure oder Wasser auf glühende Kohlen einwirken, so sind die beiden vor sich gehenden Reaktionen: $CO_2 + C = CO + CO$ und $H_2O + C = CO + H_2$, nicht nur in volumetrischer, chemischer und technischer Beziehung einander sehr ähnlich, sondern auch in thermischer, wenn dabei die die letztere Reaktion begleitenden, physikalischen Veränderungen ausser Acht gelassen werden. Da die Verbrennungswärme eines Kohlenstoffatoms = 97 Calorien, des Kohlenoxyds = 68.4 Cal. und eines Wasserstoffatoms = 34.2 Cal. ist, so ergiebt sich die der ersteren Reaktion entsprechende Wärmetönung durch die Gleichung: $97.0 - 2 . 68.4 = -39.8$ Cal. und die der letz-

teren durch: 97.0 — 2 . 68.4 = — 39.8 Cal. Wenn nun bei der Verbrennung des Wasserstoffs im Calorimeter nicht flüssiges Wasser gebildet werden würde, so könnte man schliessen, dass beim Verbrennen von H_2 und CO ein und dieselbe Wärmemenge frei wird und dass ein Kohlenstoffatom im gasförmigen Zustande beim Verbrennen 2 . 68.4 oder 137 Cal. entwickelt. Letztere Schlussfolgerung hat schon längst auch Rankine gezogen, indem er von der Annahme ausging, dass beim Verbrennen von C zu CO ebenso viel Wärme frei wird, wie wenn CO zu CO_2 verbrennt. Diese Schlussfolgerung führt nun wieder zu der sehr wahrscheinlichen Annahme, dass die Bildung aller Kohlenwasserstoffe, ohne Ausnahme, eine exothermische Reaktion ist, bei welcher Wärme frei wird und nicht, wie angenommen wird, auch Wärme absorbirt werden kann. So z. B. werden bei der Bildung von Acetylen nach Berthelot — 61 Cal., nach Thomsen — 48 Cal. absorbirt. Nimmt man aber an, dass die Verbrennungswärme eines Kohlenstoffatoms gleich 137 Cal. ist, so erweist es sich, dass Acetylen unter Wärmeentwickelung entstehen muss, der nach den Daten von Berthelot berechnet = + 25 Cal. und nach Thomsen = + 32 Cal. entsprechen würden. Weiter führt Mendelejew aus, dass in Hinsicht auf die Schlussfolgerungen, welche die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe aus Wasserstoff und Kohle (nach Thomsen) und Diamant (nach Berthelot) betreffen, bemerkt werden muss, dass dieselben sich auf ganz fictive Reaktionen beziehen, welche weder in der einen, noch in der entgegengesetzten Richtung vor sich gehen, und dass, wenn wirklich eine direkte Bildung aus Kohlenstoff und Wasserstoff auch stattfinden würde, die vor sich gehende Reaktion anders ausgedrückt werden müsste, als es gewöhnlich geschieht, da ja Alles, was über Kohle und Diamant bekannt ist, zur Annahme zwingt, dass das Kohlenstoffmolekül sehr complicirt ist. Eine vergleichende Untersuchung der Verbrennungswärmen des Kohlenstoffs und der Kohlenstoffverbindungen muss daher neue Aufschlüsse über die Complicirtheit und Struktur des Kohlenstoffmoleküls geben und nicht umgekehrt, da ja über die Struktur der Kohlenwasserstoffe schon bedeutend mehr bekannt ist. Die Wärmemenge, die bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus Wasserstoff und Kohlenstoff ausgeschieden oder absorbirt wird, ist ausserdem so gering, dass sie noch nicht einmal ein Procent der Verbindungswärme erreicht, die ihrerseits wieder mit einer Ungenauigkeit beobachtet wird, welche zuweilen ganze Procente erreicht. Alle Schlussfolgerungen aus der Verbrennungswärme über die Struktur der Kohlenwasserstoffe können also noch nicht als festgestellt betrachtet werden. Was die Schlüsse Thomsen's über den Zusammenhang von Struktur und Verbrennungswärme betrifft (*diese Berichte* XIII, 1321), so muss bemerkt werden, dass Thomsen von der Bildungswärme von vier Kohlenwasserstoffen ausgehend, wenigstens fünf Schluss-

folgerungen zieht, nämlich über die Dissociationswärme des Kohlenstoffs, über die Bindung zwischen C und H, und über die Bindungswärme der Kohlenstoffatome mit ein-, zwei- und dreifachen Bindungen. Daraus erklärt es sich auch, dass die erste und fast einzige Anwendung, die Thomsen aus seinen Schlüssfolgerungen zur Bestimmung der Struktur des Benzols gemacht hat (*diese Berichte* XIII, 1388, 1806; XV, 328), eigentlich gegen diese Schlussfolgerungen spricht. Nach den neuesten Beobachtungen von Thomsen entsprechen nämlich der Bildungswärme des Benzols — 2.27 Cal., während bei Annahme von 9 einfachen Bedingungen — 14.85 Cal. und für die allgemein angenommene Struktur des Benzols — 58.56 Cal. abgeleitet werden. Dasselbe kann man nach den Daten von Thomsen auch vom Dipropargyl behaupten. — Bekanntlich sind nur im gasförmigen Zustande die Wärmeverhältnisse unabhängig von den Veränderungen der Grösse der inneren Arbeit; wenn man daher von der Verbrennungswärme flüssiger oder fester Körper ausgeht, so muss natürlich die latente Verdampfungs- und resp. Schmelzwärme in Rechnung gebracht werden. Für Wasser ist letztere genau bestimmt (10.7 Cal.), für Kohlenwasserstoffe aber noch sehr wenig erforscht. Streng genommen können eigentlich nur die Verbrennungswärmen derjenigen Körper verglichen werden, deren Verdampfungswärme bekannt ist. Doch da dieselbe verhältnissmässig sehr gering ist und die Bestimmungen der Verbrennungswärmen noch ziemlich unvollständig sind, so kann in gewissen Grenzen eine Correktion auch für solche brennbare Körper angebracht werden, deren Verdampfungswärme noch nicht bekannt ist. Für ein Molekül Heptan setzt Mendelejew z. B. = 7 Cal.; für Naphtalin und Anthracen setzt er die Schmelz- und Verdampfungswärme = 15 Cal. — Eine weitere Correktion muss noch angebracht werden, wenn bei der Verbrennung der mechanische Process einer Raumveränderung stattfindet, wenn also das Volum der Verbrennungsprodukte, verglichen mit dem Volum des verbrannten Körpers, eine Veränderung erfahren hat. — Da ein Molekül oder 2 g Wasserstoff bei 760 mm und 19° (der Temperatur der meisten Versuche Thomsen's) einen Raum von 23.86 L einnimmt, so erfordert eine dieser Grösse gleiche Contraktion bei einem Drucke von 1033 g auf 1 qcm eine Arbeit von 1033 . 23860 = 246.5 kgm, d. h. sie entspricht = 0.57 grossen Calorien. Wenn also eine einem Molekül entsprechende Contraktion stattfindet, so müssen immer 0.57 Cal. abgezogen werden. Bei entsprechender Volumvergrösserung muss natürlich das Umgekehrte geschehen. — In der letzten Columne folgender und der ersten der nächstfolgenden Tabelle sind die auf Moleküle sich beziehenden Verbrennungswärmen angegeben, welche auf die Verbrennung im gasförmigen Zustande berechnet und welche von den zugleich verlaufenden physikalischen und mechanischen Processen gesondert sind.

	Molekulare Zusammensetzung	Molekulargewicht H = 1	Die zur Verbrennung eines Moleküls erforderliche Atom- oder Volumzahl Sauerstoff	Volumina der Verbrennungsprodukte $CO_2 + H_2O$	Kalorimetrische Data, wobei CO_2 als Gas, H_2O als Flüssigkeit*)	Verbrennungswärmen unter Berechnung des brennenden Stoffes und des Wassers als Gas	Summe der Volumina des brennbaren Stoffs und des Sauerstoffs H = 1	Volumina der Verbrennungsprodukte H = 1	Verbrennungswärme unter Ausschluss der mechan. Arbeit
Wasserstoff . .	H_2	2	1	0 + 1	g. 68.4 T.	57.7	3	2	57.4
Sumpfgas . .	CH_4	16	4	1 + 2	g. 213.5 B.	192.1	6	6	192
Aethan . . .	C_2H_6	30	7	2 + 3	g. 373.3 T.	341.7	9	10	342
Propan . . .	C_3H_8	44	10	3 + 4	g. 533.5 T.	490.7	12	14	492
Heptan . . .	C_7H_{16}	100	22	7 + 8	fl. 1137.4 L.	1058.8?	24	30	1062
Aethylen . . .	C_2H_4	28	6	2 + 2	g. 334.8 T.	313.4	8	8	313
Propylen . . .	C_3H_6	42	9	3 + 3	g. 495.2 T.	463.4	11	12	464
Amylen . . .	C_5H_{10}	70	15	5 + 5	fl. 804.4 F. u. S.	756.2	17	20	758
Heptylen . .	C_7H_{14}	98	21	7 + 7	fl. 1095.0 L.	1027.1?	23	28	1030
Ceten	$C_{16}H_{32}$	224	48	16 + 16	fl. 2476.3 F. u. S.	2318.1?	50	64	2320
Acetylen . . .	C_2H_2	26	5	2 + 1	g. 310.4 T.	299.7	7	6	299
Allylen . . .	C_3H_4	40	8	3 + 2	g. 466.5 B.	445.1	10	10	445
Terpentinol . .	$C_{10}H_{16}$	136	28	10 + 8	fl. 1475.9 F. u. S.	1399.7	30	36	1403
Dipropargyl .	C_6H_6	78	15	6 + 3	g. 883.2 T.	851.1	17	18	852
Benzol . . .	C_6H_6	78	15	6 + 3	g. 788.0 T.	755.9	17	18	756
Naphtalin . .	$C_{10}H_8$	128	24	10 + 4	f. 1258.4 R.	1230.6	26	28	1232
Anthracen . .	$C_{14}H_{10}$	178	33	14 + 5	f. 1775.9 R.	1737.4	35	38	1739
Holzkohle . .	Cx	x12	x2	x + 0	f. x 97.0 F. u. S.	?	2 + 2x	2 . x	?
Diamant . . .	Cy	y12	y2	y + 0	f. y 94.5 F. u. S.	?	2 + 2y	2 . y	?
Kohlenoxyd . .	CO	28	1	1 + 0	f. 68.4 T.	68.4	3	2	68.1

*) F. u. S. = Favre und Silbermann, B. = Berthelot, T. = Thomsen, L. = Luginin, R. = Rechenberg, g. = gasförmig, fl. = flüssig, f. = fest.

Aus dieser Tabelle sind die Zahlen der folgenden berechnet, welche die Bildungswärmen der Kohlenwasserstoffe aus Sumpfgas, Kohlenoxyd und Kohlensäure angeben. Wenn die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffs CnH_2m gleich T ist, so ist seine Bildungswärme aus Sumpfgas z. B. folgende:

$$n\,CH_4 - (2n - m)\,H_2 = 77.8\,n + 56.8\,m + 0.57 - T.$$

	Verbrennungswärme	Bildungswärme aus CH_4	Bildungswärme aus CO	Bildungswärme aus CO_2
CH_4	192 K	—	47 K	+ 36 K
C_2H_6	342	— 1 K	79	+ 58
C_3H_8	491	— 30	111	+ 79
C_7H_{16}	1061	— 64	268	+ 143
C_2H_4	313	— 43	51	+ 30
C_3H_6	464	— 60	62	+ 50
C_5H_{10}	757	— 83	+ 152	+ 98
C_7H_{14}	1029	— 86	+ 243	+ 168
$C_{16}H_{32}$	2317	— 163	+ 582	+ 411
C_2H_2	299	— 86	+	— 13
C_3H_6	445	— 97	+ 44	+ 12
$C_{10}H_{16}$	1401	— 168	+ 303	+ 196
C_6H_6	851	— 213	+ 69	+ 5
C_6H_8	756	— 118	+ 174	+ 110
$C_{10}H_8$	1231	— 125	+ 246	+ 139
$C_{14}H_{10}$	1738	— 364	+ 295	+ 145

Die Zahlen dieser Tabelle haben ein realeres Interesse, als die der ersten, da Fälle von Uebergängen einer Kohlenstoffverbindung in eine andere nicht nur möglich, sondern auch wirklich bekannt sind. —

Jawein.

Eine Bemerkung über Atomgewichte von A. Butlerow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1), 208). Die von Schützenberger beobachtete chemische Anomalie (*diese Berichte* XV, 958) lässt sich nur durch eine der drei folgenden Hypothesen erklären: 1. Entweder hat sich die Menge des wägbaren Stoffes dadurch vergrössert, dass das, was wir Kraft, Energie nennen, in das übergegangen ist, was wir Stoff nennen. Diese Hypothese beachtet Verfasser nicht weiter, obgleich er sie im Principe nicht für unmöglich hält. Oder 2. das Gewicht ist, wenn die absolute Menge des Stoffes unverändert geblieben, deswegen grösser geworden, weil auf den Stoff die Anziehungs-

kraft der Erde zeitweise stärker einwirkte. Diese Erklärung könnte, nach Butlerow, schon eher als die erstere zugelassen werden. 3. Oder endlich muss angenommen werden, dass keine Gewichtsveränderung, sondern eine Veränderung des chemischen Werthes stattgefunden hat. Entschliesst man sich zu dieser Annahme, indem man zulässt, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffes zeitweise z. B. = 11.8 werden kann, so wird die frühere Gewichtsmenge des Kohlenstoffes mehr Sauerstoff erfordern und ein Kohlenstoffatom wird dann nicht 44, sondern 44.54 Gewichtstheile Kohlensäure geben. Wird nun aus einer solchen Kohlensäure der Kohlenstoffgehalt unter Annahme des gewöhnlichen Atomgewichtes (12) berechnet, so ist es ersichtlich, dass man leicht um $^1/_{100}$ mehr Substanz erhalten kann, als in der That zur Analyse genommen wurde. Nach den klassischen Untersuchungen von Stass muss natürlich die Thatsache angenommen werden, dass die Atomgewichte sich nicht durch ganze Zahlen ausdrücken lassen; doch nähern sich dieselben so sehr ganzen Zahlen, dass diese Annäherung schwerlich dem Zufall zugeschrieben werden kann. Es muss vielmehr zugelassen werden, dass die Hypothese von Prout jedenfalls nicht jeglicher realen Grundlage entbehrt. Zu dieser Ueberzeugung sind in letzter Zeit auch Mallet und Clarke gekommen (*diese Berichte* XIV, 1706 und 2221). Empirisch gefundene Zahlen, die zur Ableitung von Gesetzen dienen, die in einfacher und strenger Form ausgedrückt werden können, entsprechen ja überhaupt nicht ganz genau einem solchen Gesetze (z. B. dem Boyle-Mariotte'schen), sondern schwanken je nach den Versuchsbedingungen in gewissen Grenzen. Verfasser hält sich daher für berechtigt, die Frage aufzuwerfen, ob nicht die Prout'sche Hypothese unter gewissen Bedingungen vollkommen der Wirklichkeit entsprechen könnte und folgert daraus, dass die absolute Unveränderlichkeit der Atomgewichte geleugnet werden kann. Auf den ersten Blick scheint es freilich ganz merkwürdig zu sein, die Möglichkeit einer Veränderung in der Zusammensetzung chemischer Verbindungen zuzugeben und z. B. anzunehmen, dass die Kohlensäure auch als aus 31.92 Theilen Sauerstoff und 11.97 Theilen Kohlenstoff bestehend gedacht werden könne. Eine solche Annahme bietet aber, nach Butlerow, keine ernstlichen Schwierigkeiten, weil ja die Kohlensäure, ungeachtet der Schwankungen in der Zusammensetzung, doch immer ein und dieselbe chemische Verbindung bleiben würde, da ihre, sozusagen, groben Eigenschaften, mit denen man es gewöhnlich zu thun hat, unverändert bleiben würden. Die Menge der chemischen Energie würde nämlich, trotz der Veränderung der Masse, der Trägerin dieser Energie, immer dieselbe bleiben. Die Möglichkeit seiner kühnen Voraussetzung zulassend, hat Butlerow schon Versuche begonnen, um unter sonst gleichbleibenden Bedingungen das Atomgewicht des rothen und gewöhnlichen Phosphors zu bestimmen und beabsichtigt ausserdem, die Men-

gen des Quecksilberchlorides zu bestimmen, das durch direkte Vereinigung einer bestimmten Quecksilbermenge mit gewöhnlichem Chlor und mit Chlor, das vorher verschiedenen Einflüssen, z. B. der Einwirkung des Sonnenlichtes, ausgesetzt war, erhalten werden wird. Jawein.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen von S. M. Jörgensen (*Journ. f. prakt. Chem.* [2] **25**, 321—346. Siehe auch *diese Berichte* XII, 1727, 2019, XIV, 251, 2229). Ausser den bisher beschriebenen Purpureo- und Roseochromammoniaken hat Verfasser noch zwei Chromammoniakbasen aufgefunden, welche er als Uebergangsglieder zwischen Chromchlorürammoniak und den Purpureosalzen kennzeichnet. Leitet man Luft durch die dunkelblaue ammoniakalische Lösung von Chrombromür, so scheidet sich ein blaues, krystallinisches Salz ab, welches mit kalter verdünnter Bromwasserstoffsäure in ein schön rothes Salz verwandelt wird, das von Bromopurpureochrombromid gänzlich verschieden ist und vom Verfasser Rhodochrombromid genannt wird. Aehnlich wird das Rhodochlorid erhalten. Die Rhodochromsalze lösen sich in Ammoniak oder Natron mit schön blauer Farbe und werden unmittelbar nach der Auflösung mit Weingeist als blaue, meist krystallinische, basische Rhodosalze gefällt. Lässt man die blauen Lösungen auch nur kürzere Zeit stehen, so werden sie schön carmoisinroth und scheiden beim Uebersättigen mit verschiedenen Säuren eine neue Reihe, den Rhodosalzen isomerer Salze ab, welche der Verfasser Erythrochromsalze nennt. In Ammoniak mit carmoisinrother Farbe löslich, werden diese mittelst Weingeist als basische, ebenfalls carmoisinrothe und meist krystallische Erythrosalze gefällt, welche den basischen Rhodosalzen isomer sind. Die Bromide aller vier Reihen gehen beim Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure leicht und vollständig in Bromopurpureochrombromid über.

IV. Ueber die normalen Rhodochromsalze. Rhodochrombromid, $(HO).(Cr_2 . 10NH_3).Br_5, H_2O$, wird nach drei wesentlich verschiedenen Methoden dargestellt. 1) Aus basischem Rhodobromid: 10 g Chromoxyd in Form von Hydrat, in 100 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure gelöst, werden auf Zink in Christensens Apparat gegossen, 30 ccm halb verdünnte Bromwasserstoffsäure und, wenn die Flüssigkeit völlig blau geworden, nochmals 30 ccm zugegeben, so dass die reducirte Lösung durch die Wasserstoffentwickelung in eine Lösung von 150 g Bromammonium in 750 ccm starker Ammoniakflüssigkeit übergedrückt wird. Die entstehende blaue Lösung, von dem mitgerissenen Zink abgegossen, wird etwa 15 Minuten durch einen Luftstrom oxydirt, dann von dem lakmusblauen Krystallpulver des basischen Rhodobromides scharf abdecantirt und das rückständige blaue Salz mit überschüssiger verdünnter Bromwasserstoffsäure (1 Vol. concentrirter Säure und 3 Vol. Wasser) übergossen, wodurch es zu

normalem rothem Rhodochrombromid wird. Dieses wird mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und einmal mit kaltem Wasser gewaschen, auf dem Filter in kaltem Wasser gelöst und in überschüssige halbverdünnte Bromwasserstoffsäure einfiltrirt, das sich sofort krystallisch ausscheidende Salz mit verdünnter Säure und dann mit Weingeist gewaschen. 2) Aus Rhodochlorid: 1 g Rhodochlorid in 60 ccm kaltem Wasser bei künstlichem Lichte gelöst und mit 10 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure *versetzt*, scheidet *fast* alles Chrom als Rhodobromid aus. 3) Aus Erythrochrombromid: Das über Vitriolöl völlig getrocknete Salz geht durch 24stündiges Erhitzen auf 100° vollständig ohne Gewichtsverlust in Rhodobromid über. — Das Rhodochrombromid ist ein ziemlich voluminöses, blass carmoisinrothes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver. Das lufttrockene Salz verliert neben Schwefelsäure langsam 1 Molekül Wasser, hierauf selbst bei 100° nur noch Spuren, und geht beim Erhitzen an der Luft unter schwacher Feuererscheinung in Chromoxyd über. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich mit violetrother Farbe und neutraler Reaktion; durch Kochen der Lösung, ja selbst beim Stehen derselben im Dunkeln in Chromoxyd und Ammoniak zerfallend. Wird es mit wenig Bromwasserstoff haltendem Wasser gekocht, so geht es in das Roseosalz, beim Kochen mit concentrirter Säure in das Bromopurpureobromid über. Dieser Uebergang ist quantitativ vollständig und liefert neben der Analyse den Beweis, dass im Molekül des Rhodosalzes 10 g Ammoniak enthalten sind. Durch Silbersalz werden alle fünf Bromatome in gleicher Weise durch doppelten Austausch hinweggenommen, selbst durch Schütteln der kalt bereiteten wässerigen Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber. Dagegen zeigt das Verhalten des Salzes gegen Alkalien, dass 1 Bromatom in eigenthümlicher Weise gebunden ist. Beim Uebergiessen mit verdünntem Natron oder Ammoniak wird das Salz schön blau und löst sich als basisches Rhodobromid, $(HO).[Cr_2.10NH_3].OH.Br_4$. Die eben bereitete blaue Lösung giebt mit unterschwefelsaurem Natron einen Niederschlag von basischem Rhododithionat, eine charakteristische und feine Reaktion auf Rhodosalze. Die kalt bereitete frische Rhodobromidlösung giebt Niederschläge mit folgenden Reagentien: Weingeistiges Ammoniak: blaues basisches Rhodobromid; verdünnte Salzsäure: violetrothes, bromhaltiges Chlorid; Jodkalium: blassrothe Nadeln von bromhaltigem Jodid; verdünnte Salpetersäure: blassviolettes Rhodonitrat; verdünnte Schwefelsäure erst nach Zusatz von wenig Weingeist und beim Stehen *im* Dunkeln rothe Krystalle von Sulfat; Wasserstoffplatinbromid: scharlachrother, aus mikroskopischen vierstrahligen Sternen bestehender Niederschlag; Fluorsiliciumwasserstoff: reichliche, blassrothe Färbung; ein viertel normales Kaliumquecksilberbromid: blassrother Niederschlag sehr kleiner kreuz- und farrenkrautähnlich verwachsener Nadeln; Ferridcyankalium:

ungemein voluminöser, chamois gefärbter, gewöhnlich gelatinöser Niederschlag; Ferrocyankalium: ähnliche, amorphe, blassrothe Fällung; unterschwefelsaures Natron: krystallische, violetrothe Fällung; chromsaures Kali: chamois gefärbter, kaum krystallischer Niederschlag; dichromsaures Kali: amorpher, chromgelber, im Dunkeln ziegelroth und krystallisch werdender Niederschlag; pyrophosphorsaures Natron: blassrother, amorpher, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslicher Niederschlag. — Rhodochromchlorid,

$$(HO) . [Cr_2, 10NH_3] . Cl_5, H_2O$$

wird dargestellt; 1) aus dem Bromid durch wiederholte Fällung mit halbverdünnter Salzsäure; 2) durch Reduktion einer aus Kaliumdichromat (60 g) erhaltenen Chromchloridlösung nach Christensens Vorschrift, (*diese Berichte* XIV, 253) überdrücken der blauen Lösung in ein Gemisch von 500 g Salmiak und 750 ccm starkem Ammoniak und rascher, durch 10 Minuten langes, heftiges Schütteln beförderter Oxydation der, vom nicht gelösten Salmiak abgegossenen, blauen Flüssigkeit in einem 5 L fassenden, mit Sauerstoff gefüllten Kolben, der durch einen einmal durchbohrten Kautschukstopfen geschlossen ist, und mittelst einer kurzen weiten Glasröhre und Kautschukschlauch mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung steht. Das aus der roth gewordenen Lösung reichlich abgeschiedene Rhodochlorid wird sogleich filtrirt, mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. concentrirter Säure, 2 Vol. Wasser) und einmal mit kaltem Wasser gewaschen und darauf durch Lösen auf dem Filter und wieder Fällen völlig gereinigt und an der Luft im Dunkeln getrocknet. Voluminöse, blass carmoisinrothe Krystallmassen aus dünnen, mit blossem Auge unterscheidbaren Nadeln bestehend; enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches sich wie das des Rhodobromids verhält. Das Salz löst sich in 40 Theilen kalten Wassers mit ungemein schöner Carminfarbe, ist unlöslich in Salmiak und Weingeist und geht unter den ähnlichen Umständen wie das Bromid in Roseo- und Chloropurpureosalz über. Durch mit Salmiak gesättigte Ammoniakflüssigkeit wird das Rhodochlorid nicht verändert, (darum entsteht bei der zweiten Darstellung sogleich das normale, nicht das basische Chlorid), im übrigen verhält es sich gegen Alkalien wie das Bromid. Die ammoniakalische Lösung geht durch Kochen in basisches Roseochromchlorid über. Mit frisch gefälltem Silbercarbonat und Wasser geschüttelt, bildet es eine blauviolette alkalische Lösung von Rhodochromcarbonat, in welcher Weingeist eine rothe Fällung oder Trübung hervorruft, die sich als rothes Oel auf dem Boden ausscheidet; in reinem Wasser gelöst, giebt dieses mit Natriumdithionat blaues basisches Dithionat, mit verdünnter Salpetersäure Rhodochromnitrat. Die blaue Lösung des Rhodochromhydrates, durch Schütteln des Chlorides mit Silberoxyd und Wasser erhalten, geht rasch in Erythrochromhydrat über. — Zinnchlorür in salzsaurer

Lösung verursacht eine dicke blassrothe Fällung verfilzter dünner Nadeln; Quecksilberchlorid fällt reichlich blassroth; oxalsaures Ammon giebt beim Schütteln fast sogleich einen glänzend krystallischen carmoisinrothen Niederschlag von Aggregaten rhombischer, sechseitiger Tafeln. — Rhodochromgoldchlorid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].Cl_3 . 2AuCl_3, 3H_2O$; Wasserstoffgoldchlorid zu kalt gesättigter Rhodochloridlösung gesetzt, liess dieselbe zu einem Brei gelber Nadeln erstarren, bevor noch alles Rhodosalz gefällt war. Das Doppelsalz, in Wasser nicht ganz unlöslich, wurde durch Waschen mit kaltem Wasser und Weingeist bei künstlichem Lichte vom überschüssigen Rhodochloride befreit und stellte röthlich gelbe Nadeln dar, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und bei schwachem Erhitzen über der Lampe sich plötzlich mit prasselndem Geräusch zersetzen. — Rhodochromplatinchlorid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3]Cl_3 . PtCl_6$, $(HO).[Cr_2, 10NH_3] . Cl . 2PtCl_6 . 4H_2O$. Wasserstoffplatinchlorid giebt mit der concentrirten wässerigen Rhodochloridlösung einen schwefelmanganrothen, mit der verdünnten Lösung einen körnigen, orangerothen Niederschlag, der unter dem Mikroskop theils aus kreuzförmig verwachsenen Würfelaggregaten, theils aus kleinen Tafeln besteht. Letztere erscheinen nie bei Ueberschuss von Chromsalz, wogegen Natriumplatinchlorid nur Tafeln auftreten lässt; die Zusammensetzung ist für die Salze beider Formen die gleiche. — Rhodochromjodid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3] . J_5, H_2O$. Die Darstellung dieses Salzes in reinem Zustande gelang weder durch Doppelzersetzung aus dem Chloride, noch durch ein der zweiten Darstellungsmethode des Chlorides entsprechendes Verfahren. Verfasser gelangt zum Ziele, indem er krystallisches, nach Zettnow (*Pogg. Ann.* 143, 477) dargestelltes Chrommetall in einer Atmosphäre von Wasserstoff mit Jodwasserstoffsäure von 1.7 specifischem Gewicht zu Chromjodür löst und durch verstärkten Wasserstoffdruck in eine Lösung von Jodammonium in Ammoniak hinübertreibt, wobei sogleich ein heller Niederschlag ausfällt, der durch längeres Durchleiten von Luft schön blau und krystallinisch wird. Nachdem er abfiltrirt und mit verdünntem Ammon einmal gewaschen worden, wird er in verdünnte, überschüssige Jodwasserstoffsäure gespült, wodurch er sich roth färbt und als Rhodojodid vollständig zurückbleibt. Die Reinigung geschieht auf die mehrfach beschriebene Art. Blassvioletrother, seidenglänzender, aus kleinen Prismen bestehender Niederschlag, der bei 100° das Krystallwasser verliert und sich bei geringerer Löslichkeit in Wasser und Alkalien dem Rhodochloride analog verhält. Wird die kalt gesättigte wässerige Lösung in verdünntes Ammoniak filtrirt, so entsteht zuerst eine blaue Lösung, aus welcher durch weitere Jodidmengen ein indigblauer, krystallinischer, glänzender Niederschlag (verzerrte Oktaëder) von basischem Rhodojodide sich ausscheidet. — Rhodochromnitrat, $(HO).[Cr_2, 10NH_3] . 5NO_3$, wird

durch Einfiltriren der kaltbereiteten Lösung des Chlorides oder Bromides in verdünnte Salpetersäure, wieder Auflösen und wieder Fällen rein erhalten. Neben Vitriolöl getrocknet, bildet es eine rosen- bis blasscarmoisinrothe, lose, krystallinische Masse, kleine Nadeln, häufig unter geraden Winkeln zu farrenkrautähnlichen Aggregaten verwachsen. Bei 100° zersetzt es sich allmählich; an der Luft schwach erhitzt, fängt es Feuer und schwillt zu einem ungemein porösen, glänzenden, grünlichgrauen Chromoxyd an. In Wasser mit schöner Carminfarbe ziemlich schwer löslich, durch wenige Tropfen verdünnter Salpetersäure daraus fällbar. Mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure gekocht, löst es sich und bleibt nach dem Abkühlen zum grösseren Theile als Roseonitrat in Lösung. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, wird es vollständig in salpetersaures Chromoxyd und salpetersaures Ammoniak verwandelt, so dass also Nitratopurpureosalze in der Chromreihe nicht existenzfähig scheinen. Beim Kochen mit verdünntem Ammoniak bildet sich eine rothe, aber kein Erythrochromhydrat enthaltende Lösung. Das Rhodonitrat in wässeriger Lösung besitzt dieselben Reaktionen wie das Chlorid, nur wird es von Wasserstoffgoldchlorid und von Quecksilberchlorid erst nach Zusatz verdünnter Salzsäure gefällt und giebt mit Wasserstoff- oder Natriumplatinchlorid stets einen rothgelben Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop lange, an den Enden geklüftete Nadeln zeigt und dem der Verfasser die Formel $(HO).[Cr_2, 10NH_3].NO_3.2PtCl_6, 4H_2O$ geben zu dürfen glaubt. — **Rhodochromsulfat**, $[HO.Cr_2, 10NH_3]_2.5SO_4, 2H_2O$. 2 g Rhodochlorid werden auf dem Filter mit 70 ccm kaltem Wasser unter wiederholtem Aufgeben der Lösung bei künstlichem Lichte gelöst und die Lösung mit 10 ccm etwa 17procentiger Schwefelsäure versetzt. Der carminrothe, krystallinische Niederschlag (quadratische und rectanguläre Tafeln) wird nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit mit einem Gemische von 3 Volumen Wasser, 1 Volumen Weingeist von 90° F. und $^1/_3$ Volum verdünnter Schwefelsäure chlorfrei gewaschen. Das über Vitriolöl getrocknete Salz zersetzt sich bei 100° unter erheblichem Gewichtsverlust und wird violett. In kaltem Wasser sehr schwer, in kalter, verdünnter Schwefelsäure sehr leicht löslich mit prächtig carminrother Farbe. Nach dem Kochen wird aus der schwefelsauren Lösung durch Weingeist ein rothes, in reinem Wasser mit fuchsinrother Farbe lösliches Oel abgeschieden. — **Rhodochromdithionat**, $[HO.Cr_2, 10NH_3]_2.5S_2O_6, 2H_2O$, wird aus der wässerigen Lösung des Chlorides durch unterschwefelsaures Natron in kleinen blassrothen Krystallen abgeschieden, die mit essigsaurem Wasser chlorfrei gewaschen werden und dabei eine carminrothe Farbe annehmen. Verliert über Vitriolöl langsam alles Wasser und erleidet bei 100° Zersetzung.

V. Ueber basische Rhodochromsalze. Aus den normalen Rhodosalzen durch Austausch eines Aequivalenten des elektronegatives Radikales gegen Hydroxyl unter der Einwirkung von Alkalien entstanden, liefern sie mit verdünnten Säuren wieder normale Rhodosalze. Basisches Rhodochrombromid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].OH.Br_4, H_2O$. Das bei Darstellung (1) des Rhodobromides erwähnte blaue Krystallpulver wird, nachdem die rothe Mutterlauge scharf abgegossen, rasch mit Ammoniak decantirt und mit einem Gemische von 1 Volumen 20 pCt. Ammoniak und 2 Volumen Weingeist von 90° Tr. ein paar Mal gewaschen, schliesslich mit Weingeist von Ammoniak befreit und an der Luft getrocknet. Schönes, ziemlich dunkelblaues Krystallpulver (oktaëdrische, zu vierstrahligen Sternen verwachsene Krystalle), verliert neben Schwefelsäure ein Molekül Wasser, erfährt selbst beim Aufbewahren im Dunkeln langsame Zersetzung. Durch Bromammonium wird es in normales Rhodosalz übergeführt unter Freiwerden von Ammoniak. Von Wasser wird das lufttrockene Salz schwierig gelöst, mit blauer Farbe und schwach alkalischer Reaktion; unlöslich in Weingeist. — Basisches Rhodochromchloridjodid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].OH, Cl_2J_2$. Wird Rhodochlorid (1 Molekül) in kaltem, verdünntem Ammoniak gelöst und mit einer Lösung von Jodammonium (10 Moleküle) versetzt, so scheidet sich obiges Salz als dunkelblauer, grobkörniger Niederschlag (spitze Pyramiden) ab. — Basisches Rhodochromdithionat, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].OH.2S_2O_6, H_2O$, wird am schönsten erhalten durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak zur kalt gesättigten Lösung des Rhodochlorides und sofortiges Zugeben von unterschwefelsaurem Natron im Ueberschusse als hellblauer, prachtvoll glänzender Niederschlag mehrerer Millimeter langer Schuppen, die unter dem Mikroskope als stumpfgezahnte Blätter erscheinen. Unlöslich in Wasser, sowie in kaltem, verdünntem Ammoniak oder Natron. Bei längerem Liegen auch im Dunklen wird es roth unter Verlust von Ammoniak und scheint in ein basisches Tetraminsalz überzugehen, da es in kalter, concentrirter Salzsäure gelöst nach 24 Stunden den grössten Theil des Chroms als Chlorotetraminchlorid abscheidet. Die blaue Lösung des normalen Rhodochlorides in Ammoniak giebt, frisch bereitet, noch folgende Reaktionen: Unterschwefligsaures Natron: vollständige Fällung in blauen, vielfach verästelten, rechtwinkligen Tafeln; chromsaures Kali: chamoisfarbiger, voluminöser Niederschlag; phosphorsaures Natron: blassrother, im Ueberschusse mit rothvioletter Farbe löslicher Niederschlag; pyrophosphorsaures Natron verhält sich ähnlich; aus der Lösung des Niederschlages im überschüssigen Pyrophosphat scheiden sich rothe, flache Nädelchen ab; Jodammonium oder Bromammonium erzeugen blaue Fällungen des Chloridjodides oder Chloridbromides;

Ferrocyankalium giebt einen blauen, Ferridcyankalium einen bläulich grünen, amorphen Niederschlag; Natriumplatinchlorid in ammoniakalischer Lösung eine grünlichgraue, kaum krystallische Färbung.

Schertel.

Beiträge zur Chemie der Rhodiumammmoniumverbindungen von S. M. Jörgensen (*Journ. f. prakt. Chem.* (2) **25**, 346—348). Verfasser giebt die vorläufige Mittheilung, dass er seine Untersuchung der Metallammoniake auch auf die Rhodiumverbindungen erstreckt habe. Das von Vauquelin zuerst dargestellte, von Claus analysirte Rhodiumchloridammoniak, $10NH_3$, Pt_2Cl_6, entspricht völlig den Chloropurpureochloriden der Kobalt- und Chromreihe. Die Existenz der Bromo-, Jodo, Nitratopurpureorhodiumsalze, sowie von Roseo- und Xanthorhodiumsalzen ist bereits constatirt. Mit Ausnahme der Farbe, die bei ungefärbten Säuren weiss, nur bei den Bromo- und Jodopurpureosalzen schwefelgelb, beziehentlich chromgelb ist, zeigen sie auch im äusseren Habitus die frappanteste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kobalt- und Chromverbindungen, welche sich selbst auf die charakteristischen Formen der Krystallaggregate erstreckt. Verfasser hofft, dass das Studium dieser Rhodiumverbindungen wegen ihrer grossen Beständigkeit wesentliches Licht in die Theorie der den Sesquioxyden entsprechenden Metallammoniaksalze bringen werde.

Schertel.

Studien über Fluor- und Fluoroxyverbindungen des Molybdäns von Mauro und Panebianco (*Atti della R. Accad. dei Lincei* 1881—1882, 205—206). Verfasser geben vorläufige Mittheilung ihrer auf die Analogien zwischen dem Molybdän und den Gruppen des Niobium und Titan gerichteten Untersuchungen. Molybdänpentachlorid in concentrirter Lösung von Fluorwasserstofffluorkalium, oder, vortheilhafter, Molybdänbioxydhydrat in kochender, concentrirter Lösung desselben Salzes aufgelöst, liefert ein blätteriges Salz von bläulichgrüner Farbe und Perlmutterglanz. Bei Anwendung des Molybdänbioxydes bleibt eine purpurfarbene Lösung einer Sesquioxydverbindung, welche bei längerem Stehen violette, an Farbe dem Chromalaun ähnliche Schüppchen absetzt. Der grüne Körper gehört dem triklinischen Krystallsysteme an und besitzt die Formel $MoOFl_3$, $2KFl$, H_2O, entsprechend dem (monoklinen) Niobsalze $NbOFl_3$, $2KFl$, H_2O. Mit Säuren giebt das Salz eine kupfervitriolblaue, mit Wasser unter Aenderung der Zusammensetzung eine rothbraune Lösung. Es reducirt Permanganate und ammoniakalische Silberlösung. In warmer Fluorwasserstoffsäure gelöst, liefert es sehr kleine, himmelblaue, glasglänzende, oft zu Warzen vereinigte Krystalle, welche in Lösung gleichfalls reducirend wirken. Molybdänbioxyd giebt mit verdünnter, warmer Lösung von Fluorwasserstoffkalium rothe Lösungen und Ausscheidungen, die von den Verfassern nicht näher untersucht sind. Mit

der concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes an Stelle des Kalisalzes werden prachtvolle, stark glänzende, rothbraune Krystalle erhalten, welche mit starker Flussäure eine schön blaue Lösung geben, aus welcher sich grünblaue Krystalle, der beschriebenen Kaliverbindung ähnlich, absetzen. Schertel.

Ueber die Bildung von unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen durch Einwirkung des Stromes auf Chlormetalle von A. Lidow und W. Tichomirow (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 (1), 212.) Die Verfasser veröffentlichen ihre Versuche über die Einwirkung eines starken, elektrischen Stromes einer Gramme'schen Maschine auf Lösungen von NaCl, KCl und $CaCl_2$. Die Kohlenelektroden befanden sich am Boden einer 5 L fassenden Porzellanschale, in welche ein Glasgefäss ohne Boden tauchte, so dass die entstehenden Gase sich in demselben ansammeln mussten und dann mittelst eines angebrachten Schlauches in ein Gasometer geleitet werden konnten. Um die Temperatur nicht über 60° steigen zu lassen, war eine Vorrichtung zum Abkühlen angebracht. Schon gleich zu Anfang der Elektrolyse, deren Dauer 2—4 Stunden betrug und zu der 1—$2^1/_2$ L der Chloridlösungen genommen wurden, begann eine schnelle Ausscheidung von Gasen indem sich viel Chlor entwickelte, dessen Menge jedoch sehr bald immer geringer wurde. Die Untersuchung der auf diese Weise elektrolysirten Lösungen ergab, dass dieselben ausser freiem Chlor noch unterchlorigsaure und chlorsaure Salze enthielten. Die Einwirkung des Stromes auf die Chloridlösungen geht wahrscheinlich so vor sich, dass zuerst ein Zerfallen des Chlorids in freies Chlor und Metall stattfindet. Aus den darauf entstehenden Alkalien bildet sich nun durch Einwirkung des Chlors das unterchlorigsaure Salz, das in Folge der Temperatursteigerung theilweise wieder unter Bildung von chlorsaurem Salze zerfällt. Die Geschwindigkeit der Zersetzung der Chloride durch den Strom ist von der Concentration der Lösungen, der Temperatur und der Natur des Salzes abhängig. Von den drei untersuchten Salzen wird am schnellsten das Chlornatrium in gesättigter Lösung und am schwersten das Chlorcalcium zersetzt. Bemerkenswerth ist noch die schnelle Abnutzung der Kohlenelektroden, die meistens nur zu einem einzigen Versuche ausreichten. Jawein.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenoxydverbindungen von J. Carter Bell (*The Analyst* VIII, 76—77). Verfasser untersuchte ein Eisenerz von Linkolnstine mit etwa 35 pCt. Eisen und eine Eisengiessereischlacke mit 55 pCt. Eisen, auf deren Fähigkeit Schwefelwasserstoff zu binden. Nach oft wiederholtem Ueberleiten von trockenem Schwefelwasserstoff, Oxydiren der Masse und wieder Ueberleiten, hatte das Erz 63.8 pCt. Schwefel, die Schlacke 74.6 pCt. Schwefel aufgenommen. Schertel.

Ueber Nickelsulfhydrat von H. Baubigny (*Compt. rend.* 94, 1417). Wie früher (*diese Berichte* XV, 1437) mitgetheilt worden ist, wird eine schwach angesäuerte Nickelsulfatlösung durch Schwefelwasserstoff allein nicht verändert, wohl aber bei Gegenwart einer kleinen Menge frisch gefällten Nickelsulfids allmählich fast vollständig in Nickelsulfid übergeführt. Diese Thatsache sucht Verfasser durch die Annahme zu erklären, dass sich vorübergehend Nickelsulfhydrat bilde, welches seinerseits auf Nickelsulfat wirke und so durch seine Zersetzung und Wiederbildung alles Nickelsulfat zu zersetzen vermag. Verfasser hat seine Annahme durch folgenden Versuch zu stützen versucht. In einem kleinen mit zwei gleich grossen Seitenröhren versehenen geschlossenen Ballon wurde Nickelsulfat mit Schwefelwasserstoff nach dem früher angegebenen Verfahren zersetzt und dann in die eine Röhre der Niederschlag, in die andere die klare Lösung gebracht, die beiden Röhren abgeschnitten und die Flüssigkeit in rauchende Salpetersäure fliessen gelassen. In der That ergab die Flüssigkeit in der das Schwefelnickel enthaltenden Röhre 14 pCt. mehr Schwefel auf die Menge des NiS bezogen) als in der anderen Röhre. Pinner.

Einfluss der Spannung des Schwefelwasserstoffs bei Zersetzung einer neutralen Nickelsulfatlösung von H. Baubigny (*Compt. rend.* 94, 1473). Gestützt auf die im vorhergehenden Referat erwähnte Existenz eines Nickelsulfhydrats hat Verfasser den Einfluss der Spannung des Schwefelwasserstoffs auf die Schnelligkeit der Bildung von Schwefelnickel aus neutralem Nickelsulfat studirt und gefunden, dass bei derselben Menge Schwefelwasserstoff und Nickelsulfat die Umsetzung um so rascher erfolgt, je grösser die Spannung des Schwefelwasserstoffs ist. Je 1.1 g $NiSO_4$ in 140 g Wasser wurden bei 0° mit H_2S gesättigt, die eine Probe sogleich eingeschmolzen, die andere erst auf 770 g verdünnt und eingeschmolzen. In der ersten Probe waren nach 48 Stunden nur noch 0.191 g $NiSO_4$ vorhanden, in der zweiten dagegen 1.030 g. Ferner geht bei höherer Temperatur, weil in dem geschlossenen Gefäss dadurch die Spannkraft des H_2S gesteigert wird, die Umsetzung weit rascher von statten. So sind im ersten Falle (1.1 g $NiSO_4$ auf 140 g H_2O) nach vierstündigem Erhitzen auf 100° nur noch 0.008 g $NiSO_4$ vorhanden. Darauf gründet Verfasser eine Methode zur Trennung des Nickels von Mangan, Thonerde etc., die später ausführlich besprochen werden soll. Pinner.

Untersuchungen über die Absorption von Gasen durch Platin von Berthelot (*Compt. rend.* 94, 1377). Verfasser hat die Menge von Wasserstoff und Sauerstoff, welche von Platin absorbirt wird und die bei der Reaction stattfindende Wärmeentwickelung gemessen. Das Platin (als Schwamm und als Platinmohr) befand sich in einem kleinen evacuirten mit Hähnen versehenen Ballon. 65.255 g

durch Ameisensäure reducirter Platinschwamm, welcher beim Erhitzen zur Dunkelrothgluth kein Gas entwickelte, absorbirte 0.0342 g Wasserstoff und entwickelte hierbei auf je 1 g H berechnet 14.2 Cal. Durch Evacuiren konnten dem Platin nur 23 ccm oder 0.0020 g Wasserstoff wieder entzogen werden. Lässt man jetzt Sauerstoff zu dem mit Wasserstoff beladenen Platin treten, so bildet sich unter Erglühen Wasser. Aufgenommen wurden 0.076 g O und die Wärmeentwickelung betrug auf 8 g O berechnet 25.8 Cal.; es hat demnach bei der Absorption des der aufgenommenen Menge Sauerstoff entsprechenden Wasserstoffs eine Wärmetönung von 8.7 Cal. stattgefunden (da 1 g H + 8.9 g O 34.5 Cal. geben). Allein die vom Sauerstoff verbrannte Wasserstoffmenge betrug nur 0.0096 g, d. h. von dem aufgenommenen Wasserstoff (0.0342—0.002 g) circa $^1/_3$. Es entstehen demnach bei dieser Absorption zwei Hydrüre des Platins, von denen das eine durch Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserbildung zersetzt wird, das andere aber beständiger ist und erst beim Erhitzen des Platins bis zur Schmelztemperatur des Glases den Wasserstoff vollständig abgiebt. Für die Absorption dieses stabileren Hydrürs berechnet sich aus den obigen Daten die Wärmetönung zu 17 Cal., also nahezu doppelt so gross wie für das leichter zersetzbare Hydrür (8.7 Cal.). Sauerstoff wird von reinem Platin so gut wie gar nicht absorbirt. — Das nach verschiedenen Methoden bereitete Platinschwarz enthält stets Sauerstoff in Form von Suboxyden. Ein solches bei mässiger Temperatur getrocknetes Schwarz entwickelt bei Berührung mit Sauerstoff, von welchem es nur sehr wenig aufnimmt, merkliche Wärme (0.0595 Cal.), jedoch nach fünfmaligem vorherigem Erhitzen auf 200° nur 0.0116 Cal. Herr Berthelot schreibt diese Wärmetönung dem Uebergang des Platinmohrs in eine andere Modification zu. Aus der Bildung der besprochenen Hydrüre erklärt endlich der Verfasser die Thatsache, dass selbst durch schwache galvanische Ströme bei Verwendung von Platinelektroden eine Zersetzung des Wassers bewirkt werden könne, sowie ferner die Entzündbarkeit von Knallgas durch Platin. Pinner.

Einwirkung der Alkalisulfide auf Zinnsulfür von A. Ditte (*Compt. rend.* **94**, 1419 und 1470). Das Zinnsulfür ist bekanntlich in Kaliumsulfidlösung bei Luftabschluss so gut wie unlöslich. Allein wenn im Liter Flüssigkeit mehr als 200 g K_2S gelöst sind, findet eine chemische Reaktion nach der Richtung hin statt, dass sich metallisches Zinn ausscheidet und Kaliumsulfostannat entsteht: $K_2S + 2SnS = Sn + K_2SnS_3 + Sn$. Ist die Kaliumsulfidlösung sehr concentrirt, so vermag das Zinn unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Kaliumsulfostannat die K_2S-Lösung zu zersetzen: $Sn + 3K_2S + 4H_2O = K_2SnS_3 + 4KHO + 4H$. In der That beobachtet man beim Erwärmen von Zinn mit einer fast gesättigten Lösung von Kaliumsulfid Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Kaliumsulfostannat.

Jedoch ist diese Reaktion selbst beim Kochen sehr schwach. Lässt man Zinnsulfür mit Kaliumsulfidlösung an der Luft stehen, so wird, wie allgemein bekannt, durch die Oxydation des Kaliumsulfids Schwefel frei, der sofort Zinnbisulfid bildet, so dass reichlich Sulfostannat sich bilden kann. Das hierbei entstehende Kaliumhydrat ist in zu geringer Menge vorhanden, um auf überschüssiges Zinnsulfür wirken zu können. Dagegen zersetzt eine grössere Menge Kaliumhydrat Zinnsulfür theilweise. Es entsteht Zinnoxydul und Kaliumsulfid; das Zinnoxydul wird, wie früher mitgetheilt, seinerseits durch das Kaliumhydrat in metallisches Zinn und Kaliumstannat umgewandelt, so dass in solchem Falle neben abgeschiedenem metallischen Zinn sowohl Kaliumstannat wie Kaliumsulfostannat, die beide in der Lösung sich befinden, entstehen. — Genau wie Kaliumsulfid verhält sich Natriumsulfid. In etwas anderer Weise reagirt Ammoniumsulfid. Bei Luftabschluss wirkt es überhaupt nicht auf Zinnsulfür, bei Luftzutritt bewirkt es durch seine Oxydation die Entstehung von Sulfostannat. Das Ammoniak selbst übt bei Luftabschluss nur geringe Wirkung auf Zinnsulfür aus, bei Luftzutritt dagegen löst sich das Zinnsulfür in concentrirtem Ammoniak allmählich vollständig zu Stannat und Sulfostannat auf.

Herr Ditte stellt merkwürdiger Weise die Behauptung auf, dass man allgemein glaube, Zinnsulfür sei in Schwefelalkalien löslich und setzt weitläufig auseinander, wie bei dem gewöhnlichen Gang der Analyse der im Ammoniumsulfid gelöste Schwefel es sei, der Zinnsulfür zunächst in Zinnsulfid überführe und letzteres erst in Lösung gehe. Dieselbe Belehrung wird aber bekanntlich jedem Anfänger bei Gelegenheit seiner ersten qualitativen Analyse einer zinnhaltigen Substanz zu Theil. Pinner.

Abscheidung des Galliums von Lecoq de Boisbaudran (*Compt. rend.* 94, 1439). Es wird in der vorliegenden Abhandlung die Trennung des Galliums von Beryllium, Cer, Lanthan, Didym, Samarium, Yttrium, Erbium, Holmium, Thulium, Thorium und von Eisen beschrieben. Die Methoden der Galliumabscheidung sind dieselben, wie sie früher in den Berichten mitgetheilt worden sind. Pinner.

Untersuchungen über Cuproso-Cuprisulfite von A. Étard (*Compt. rend.* 94, 1422 und 1475). Der Verfasser hat eine Reihe complicirt zusammengesetzter schwefligsaurer Kupferoxyduloxydsalze dargestellt und untersucht. Das von Chevreul zuerst dargestellte Salz $CuSO_3 . Cu_2SO_3 + 2H_2O$ geht, wenn es mit Natriumbisulfitlösung befeuchtet der Luft ausgesetzt wird, in ein chromgelbes, in Wasser unlösliches Salz über, welches die Zusammensetzung $Cu_2SO_3 . 10CuSO_3 . 3Na_2SO_3 . 2NaHO . 17H_2O$ haben soll. Dagegen entsteht bei Anwendung von überschüssigem Natriumbisulfit sowohl aus dem Che-

vreul'schen wie aus dem vorhergehenden Salz eine tiefrothbraune Verbindung $Cu_2SO_3 . 2CuSO_3 . 3Na_2SO_3 . 2NaHSO_3 . 8H_2O$. Ferner soll das von Péan de St. Gilles durch Einwirkung ungenügender Mengen von schwefliger Säure auf Kupferacetat in gelben Flocken gewonnene Salz nicht die von jenem Forscher ihm zugeschriebene Zusammensetzung $Cu_2SO_3 . CuSO_3 . 5H_2O$ besitzen, sondern $Cu_2SO_3 . 7CuSO_3 . 3CuO . 26H_2O$. Verfasser giebt diesen drei Salzen eigenthümliche nicht recht verständliche Formeln, so dem gelben Salz:

$$S_8 O_{32} (Cu'_2) Cu''_2 Cu''_8 Na_2 H_2, S_6 O_{24} H_{24} + 5 H_2 O,$$

dem braunen Salz: $S_8 O_{32} Cu'_2 Cu''_2 (H_{10}) Na_8 H_2$ und dem letzten Salz: $S_8 O_{32} Cu'_2 Cu''_2 Cu''_8 (H_8) H_2 + 21 H_2 O$. Es soll dadurch eine nahe Verwandtschaft zwischen den drei Salzen zum Ausdruck kommen.

Pinner.

Basische Manganoxydulsalze von Al. Gorgeu (*Compt. rend.* **94**, 1425). Setzt man eine 3—5procentige heisse Kali- oder Natronlauge zu stark überschüssiger kochender Mangansulfatlösung und erhält die Flüssigkeit im Kochen, bis der weisse voluminöse Niederschlag sich in einen rosafarbenen schweren krystallinischen umgewandelt hat, so entsteht das basische Salz $3MnO . 2SO_3 + 3H_2O$. Durch anhaltendes Auswaschen wird es zersetzt. — Auf Zusatz concentrirter Natronlauge zu kochender 60procentiger Mangannitratlösung und Filtriren der heissen Flüssigkeit scheidet sich innerhalb 24 Stunden (bei Luftabschluss) das Salz $2MnO . N_2O_5 + 3H_2O$ aus. Dasselbe zersetzt sich an Luft und Licht unter Braunfärbung, ferner durch Wasser und beim Erwärmen. Beim Kochen einer heissen mit Natronlauge versetzten Manganchlorürlösung, bis der Niederschlag dicht geworden ist, erhält man Oxychloride, deren Reindarstellung nicht gelang.

Pinner.

Organische Chemie.

Zusätze zu den Untersuchungen über die Bildung von Estern von N. Menschutkin (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1] 162). Zur Erforschung des Einflusses der metaleptischen Substitution auf die Aetherificirung primärer Alkohole sind Versuche mit den Halogenhydrinen angestellt worden. Das Monochlorhydrin des Glycols, $CH_2Cl . CH_2(HO)$, ergab bei Anwendung von 1 Molekül Essigsäure:

Faktor	1 St.	7 St.	24 St.	120 St.	144 St.
0.4266	48.86	49.92	46.79	36.70	33.71.

Schon gleich zu Anfang des Versuchs trat aber Zersetzung ein. Beim Dibromhydrin des Glycerins, $CH_2Br.CHBr.CH_2(HO)$, wurde der Faktor = 0.2156 und die Menge der in 1 Stunde ätherificirten Säure = 16.16 und 14.95 gefunden. Die Fortsetzung des Versuchs war unmöglich, infolge von zu schnell eintretender Zersetzung.

Aetherificirung des propargylessigsauren Systems: Propargylalkohol, $C_2H.CH_2(HO)$. Faktor = 0.5225. In 1 Stunde = 20.31; 20.62 und 20.57. Anfangsgeschwindigkeit = 20.50.

Aus der Aetherificirung nachstehender drei Alkohole folgt, dass dieselben secundäre Alkohole sind.

	Faktoren	1 St.	120 St.	144 St.	168 St.	192 St.	216 St.	240 St.	312 St.
Aethylisobutylcarbinol, $C_2H_5[(CH_3)_2CH]CH(HO)$	0.3403	17.94	—	—	62.80	—	64.27	—	—
		18.52	—	—	62.10	—	—	—	—
Menthol, $C_{10}H_{20}O$.	0.2709	17.06	—	58.04	—	—	—	60.76	—
		16.04	—	—	—	—	—	—	—
. . . . .	0.2767	14.00	62.76	—	—	—	—	—	64.40
		13.97	—	—	—	—	—	—	—
Borneol, $C_{10}H_{18}O$ . .	0.2812	27.03	—	—	50.94	52.03	60.98	—	62.46.

Beim Borneol entspricht jeder angegebenen Zahl ein besonderer Faktor. Die Anfangsgeschwindigkeit desselben ist = 25.12.

	Faktor	1 St.	144 St.	Anfangsgeschwindigkeit
Aethylphenylcarbinol . .	0.3063	18.21	47.62	18.89
Diphenylcarbinol	0.2644	22.68	—	21.99.

Interessant ist die merkwürdig langsam vor sich gehende Aetherificirung des tertiären Aethyldimethylcarbinols, trotzdem, dass der entstehende Ester sich nicht dissociirt.

Faktor = 0.4069. 6 Tage = 0. 13 Tage = 2.87.
37 Tage = 4.79. 45 Tage = 5.75.

Von Säuren sind noch zwei untersucht worden, um den Einfluss der metaleptischen Substitution des Wasserstoffs durch Chlor und NO_2 zu erforschen.

Aetherificirung des isobutylmonochloressigsauren Systems bei 155°.

$CH_2Cl.CO_2H$. Faktor = 0.5614. 1 Stunde = 65.09 und 63.79.
Anfangsgeschwindigkeit = 64.42.

Die Geschwindigkeit ist also bedeutend grösser, als bei der Essigsäure. Mit Trichloressigsäure konnten, wegen zu schneller Zersetzung, keine Versuche gemacht werden. Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 140° ergab mit Isobutylalkohol:

1 St.	240 St.	312 St.	336 St.
25.60 (0.6958)	71.04 (0.7004)	72.12 (0.7017)	73.69 (0.6891).

Die Faktoren stehen in Klammern. Sowohl die Anfangsgeschwindigkeit = 24.76, als auch die Grenze = 72.28, übertreffen jede die entsprechenden Grössen des isobutylbenzoësauren Systems.

Jawein.

Ueber die Krystallform des Azobenzols von P. Alexejew (*Protok. d. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1] 198). Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass die Krystalle des Azobenzols noch immer zum monoklinen System gezählt werden, trotz der Messungen von Jeremejew, der schon längst gezeigt hat, dass das Azobenzol zum rhombischen Systeme gehört. Dieser Schluss, zu dem auch Arnaschewsky gekommen ist, wird ausserdem noch dadurch bestätigt, dass die dem Azobenzol so nahen Verbindungen, wie Azoxybenzol und Azotoluol auch im rhombischen Systeme krystallisiren.

Jawein.

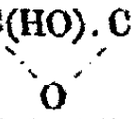
Zur Frage über die Struktur der Nitroprodukte der Fettreihe von J. Kissel (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1] 226). Der Verfasser findet, dass die von Victor Meyer angegebene Methode zur Bereitung der Nitroprodukte der Fettreihe (*Ann. Chem.* **171**, 23) eine zu geringe Ausbeute giebt und dass ausserdem die leicht flüchtigen Produkte dabei verloren gehen. Diese Uebelstände werden durch eine geringe Modifikation grösstentheils beseitigt. In einen geräumigen, durch Eis gut abzukühlenden Kolben wird alles erforderliche Jodäthyl gegossen und dann allmählich das salpetrigsaure Silber in kleinen Portionen hineingeworfen, wobei nach jedem Male der Kolben festgekorkt und tüchtig geschüttelt wird. Zu Ende muss das Schütteln möglichst lange fortgesetzt werden, worauf dann der Kolben einen Tag lang in kaltem Wasser stehen gelassen wird. Dann wird zuerst auf einem Wasserbade und später auf einem Oelbade abdestillirt. Die ersten Antheile werden noch einmal mit etwas Silbernitrit behandelt und wieder destillirt. Zwischen 108—113° geht fast reines Nitroäthan über. Die Ausbeute erreicht 54—60 pCt. der theoretischen Menge. Die unter 100° übergehenden Antheile bestanden zur Hälfte aus einer Flüssigkeit, die nach dem Reinigen mit Wasser, Sodalösung und einer Lösung von Silbernitrat und nach dem Trocknen über $Ca(NO_3)_2$ constant bei 29—30° siedete und die dem Aussehen und Geruche nach dem salpetrigsauren Aethylester glich, aber ihrem chemischen Verhalten nach sich dem Nitroäthan näherte. Die Analyse ergab der Formel $C_2H_5NO_2$ entsprechende Zahlen. Beim Behandeln dieser Flüssigkeit mit Natrium oder mit alkoholischer Natronlauge wurde ein weisses, salzähnliches Produkt erhalten, das dem Natriumderivate des Nitroäthans höchst ähnlich war. Ganz dasselbe zeigte auch der bei 43—44° siedende, salpetrigsaure Isopropylester, der bei der Darstellung des secundären Nitropropans auftritt. Die Entstehung von Metallderivaten aus diesen beiden salpetrigsauren Estern ist, nach

Kissel, ein Hinweis darauf, dass dieselben keine Ester, sondern Isomere des Nitroäthans und des Nitropropans sind. Sollte letzteres sich weiterhin bestätigen, so können die von V. Meyer entdeckten Verbindungen nicht mehr als Nitrosubstitutionsprodukte der gesättigten Kohlenwasserstoffe angesehen werden. Nitroäthan scheint Acethydroxamsäure, $CH_3CO.NH(HO)$, zu sein. Jawein.

Ueber das Azoxybenzol von N. Moltschanowsky (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1] 224). Zur Darstellung des Azoxybenzols benutzten Schultz und Schmidt (*Ann. Chem.* 207, 325) die Methode von Zinin, an der sie aber einige Veränderungen anbrachten. Verfasser findet nun, dass diese Veränderungen durchaus nicht zweckentsprechend sind, da die Ausbeute an Azoxybenzol bei Zinin 62 pCt. der theoretischen Menge betrug, Schultz und Schmidt dagegen nur 50 pCt. erhielten. Die beste Darstellungsmethode des Azoxybenzols ist die von Alexejew angegebene Reduktion des Nitrobenzols mittelst Natriumamalgam. Moltschanowsky erhielt nach derselben eine Ausbeute von 87 pCt. Bei der weiteren Reduktion des Azoxybenzols mit Natriumamalgam erzielte er 76 pCt. Hydrazobenzol von der der Theorie nach zu erwartenden Menge. Trotzdem hält er es aber für vortheilhafter, das Hydrazobenzol durch direkte Reduktion mit Natriumamalgam oder Zinkstaub aus dem Nitrobenzol darzustellen. Dass Schultz und Schmidt aus Azoxybenzol nur sehr wenig Hydrazobenzol erhielten, erklärt sich daraus, dass dieselben so energische Mittel wie Zinn und Salzsäure oder das bei Zimmertemperatur gar nicht wirkende Schwefelammonium anwandten. In Betreff der Löslichkeit giebt Moltschanowsky an, dass in 100 Theilen bei 16° gesättigter Lösungen 17.5 Theile Azoxybenzol, 8.5 Theile Azobenzol und 5 Theile Hydrazobenzol enthalten sind. Jawein.

Oxydation des Isodibutylens durch übermangansaures Kalium von A. Butlerow (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1] 199). Die Oxydation des Isodibutylens mit Kaliumhypermanganat verläuft anders, als wenn das Chromsäuregemisch angewendet wird (*diese Berichte* XII, 1482). Aceton und das Keton, $C_7H_{14}O$, finden sich nämlich dann nicht unter den Oxydationsprodukten, wohl aber entstehen Trimethylessigsäure und anscheinend auch Essig- und eine Octylsäure. Am meisten charakteristisch ist jedoch die Bildung von zwei neuen Produkten: 1. eines krystallinischen einatomigen Alkohols, den Butlerow Oxoctenol genannt hat, und 2. einer krystallinischen Octylsäure. Am besten ist es, zur Oxydation eine Lösung von 5 Theilen Kaliumpermanganat in 100 Theilen Wasser anzuwenden, von der soviel genommen wird, dass auf 5 Theile des Kohlenwasserstoffs 9 Theile des Salzes kommen. Das Oxydationsgemisch wird bei Zimmertemperatur einige Tage lang stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis vollständige Entfärbung eintritt. Die

Trennung der Oxydationsprodukte wurde folgendermaassen bewerkstelligt. Nach dem Abfiltriren der farblosen Lösung von den Manganoxyden wurde das Filtrat so lange der Destillation unterworfen, als die übergehende Flüssigkeit noch einen deutlich brennenden Geschmack zeigte. Im Destillat befand sich dann nur unoxydirtes Isodibutylen und das sofort zu langen Nadeln erstarrende Oxoctenol. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen, wobei das entstandene kohlensaure Kalium zurückblieb. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung blieb ein Gemisch organischer Salze zurück, welche mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurden. Die freien Säuren wurden dann mit Aether ausgezogen, mit Glaubersalz behandelt und destillirt. Zur Isolirung der Octylsäure wurde dabei das über 260° Uebergehende besonders aufgefangen. Das mittelst Pottasche ausgeschiedene, einmal überdestillirte Oxoctenol bildete eine weisse, halbdurchsichtige, aus langen Prismen bestehende Masse, die beim Sublimiren sich in schönen, langen Nadeln niederschlug. Das Oxoctenol schmilzt bei 49.5°, siedet bei 178—178.5°, besitzt einen kampherartigen Geruch und löst sich leicht in Alkohol und in Aether. Analyse und Dampfdichte entsprechen der Formel $C_8H_{16}O_2$. Durch Erhitzen des Oxoctenols mit Essigsäureanhydrid wurde der bei 200—202° siedende Essigester, $C_8H_{15}(C_2H_3O)O_2$, erhalten, der beim Verseifen wieder Oxoctenol gab. Die mehrere Mal aus Wasser umkrystallisirte Octylsäure bildete feine, weisse Nadeln, oder wenn die Lösung langsam verdunstet wurde, durchsichtige, prismatische Krystalle. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 117°. Die sauren Eigenschaften sind deutlich ausgesprochen, denn die Salze werden leicht erhalten. Das Silbersalz entspricht der Formel $C_8H_{15}AgO_3$. Durch die Annahme der Formel $(CH_3)_3C:CH:C(CH_3)_2$ für das Isodibutylen erklärt sich auch die Entstehung des Oxoctenols und der Octylsäure. Dem Oxoctenol wird augenscheinlich entweder die Strukturformel $(CH_3)_3C.C(HO).C.(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_3C.CO$



$.C(HO)(CH_3)_3$ entsprechen. Jedenfalls ist dasselbe ein tertiärer Alkohol, was auch durch den Verlauf der Aetherifikation mit Essigsäure vollkommen bestätigt wird. Der Octylsäure glaubt Butlerow die Strukturformel $(CH_3)_3.C.CH_2.C(HO)<^{CH_3}_{COHO}$ geben zu können.

Jawein.

Ueber die Addition von unterchloriger Säure zu gechlortem Chlorallyl von L. Henry (*Compt. rend.* **94**, 1428). Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf gechlortes Allylchlorid, $CH_2:CCl.CH_2Cl$ (Sdp. 94—96°) entstehen zwei Produkte, von denen das eine fast vollständig in Wasser sich löst und symmetrisches Dichloraceton $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$ (Sdp. 171—172°) ist, während das andere (nach der früher von Henry vorgeschlagenen Bezeich-

nungsweise »Allentetrachlorid«) $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$ in Wasser unlöslich ist und bei 164—165° siedet. Nach Verfasser verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung: $CH_2:CCl.CHCl + ClOH = CH_2Cl.CClOH.CH_2Cl$. Diese Verbindung spaltet HCl ab und liefert $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$. Die so entstehende Salzsäure erzeugt aus HClO freies Chlor, welches sich zu einem anderen Theil des gechlorten Allylchlorids hinzuaddirt. Pinner.

Ueber Dimethylnaphtalin von P. Giovanozzi (*Gazz. chim.* 1882, 147—150). Das von G. Moro (*diese Berichte* XIII, 1516) noch nicht rein dargestellte Dimethylnaphtalin wurde aus dem Bibromnaphtalin Glasers (Schmp. 81°) in Toluollösung durch Natrium und einen grossen Ueberschuss von Jodmethyl, Erhitzen am Rückflusskühler und geeignete weitere Behandlung als ein farbloses, über 265° siedendes, dabei theilweise sich veränderndes, bei 18° noch nicht erstarrendes Oel vom specifischen Gewicht 1.0176 bei 20° (auf Wasser von 20° berechnet) erhalten. Aus ihm wurden Bromprodukte und eine Monosulfosäure gewonnen. Erstere waren nicht genau festzustellen. Der Versuch der Darstellung eines Naphtols blieb erfolglos. Mylius.

Ueber Dixylol und seine Oxydationsprodukte von V. Oliveri (*Gazz. chim.* 1882, 158—161). Jacobsen (*diese Berichte* X, 1009) hatte beobachtet, dass sich bei der Behandlung von Xylol mit Schwefelsäure ein über 150° siedender Kohlenwasserstoff, ein Paraffin, bildet. Der Verfasser fand nun, dass, wenn man gewöhnliches Xylol des Handels mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Schwefelsäure im Wasserbad erwärmt, ausser dem Paraxylol, durch Condensation in Folge der Reduktion von Schwefelsäure entstandenes Dixylol $(C_6H_3.CH_3.CH_3)_2$ ungelöst bleibt. Dasselbe siedet bei 293—297° und scheint mit dem von Fittig, Ahrens und Mattheides aus Brommetaxylol durch Natrium erhaltenen identisch zu sein. Die zum Zweck weiterer Erforschung seiner Eigenschaften unternommene Oxydation hat bisher *ein befriedigendes Resultat nicht geliefert.*

Studien über Paraxylenol von V. Oliveri (*Gazz. chim.* 1882, 161—167). Nitrosoparaxylenol, $C_6H_8NO.OH$, auf bekannte Weise aus *p*-Xylenol dargestellt, bildet rothgelbe, in Alkohol, Aether und Benzol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 160—165°. Aus ihm wurde durch Oxydation mit Kaliumferricyanid *α*-Nitro-*p*-Xylenol, $C_8H_9NO_2.OH$, als feine, fast farblose, in Alkohol, Aether und heissem Wasser lösliche Nadeln gewonnen, welche bei 115° schmelzen. *p*-Xylenol in Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure behandelt, lieferte *β*-Nitro-*p*-Xylenol, ein gelbes, angenehm riechendes, bei 236° unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel. *γ*-Nitro-*p*-Xylenol wurde erhalten, indem *p*-Xylenolschwefelsäure (O. Jacobsen, *diese*

Berichte XI, 27) in Wasser gelöst mit Salpetersäure versetzt wurde. Die sich nach einiger Zeit in schuppigen Krystallen ausscheidende Substanz schmilzt bei 89° und ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. — *p*-Xylenolcarbonsäure wurde aus *p*-Xylenol nach der Methode von Kolbe gewonnen. Sie schmilzt bei 137°, bildet lange seidenartige Nadeln und löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Die Zusammensetzung des zugehörigen Barytsalzes ist $(C_8H_8 . OH . CO_2)_2Ba + 4H_2O$. Die von Wroblewsky (*Zeitschr. Chem.* 1868, 232) dargestellte Xylenolcarbonsäure ist daher von ihr verschieden. Mylius.

Synthesen mit wasserfreiem Chlormagnesium von G. Mazzara (*Gazz. chim.* 1882, 167). Wie Chlorzink auf Gemenge von Alkoholen und Phenolen, wirkt auch Chlormagnesium. Mit Hilfe desselben wurde Propylmetakresol, $C_6H_3 . CH_3 . C_3H_7 . OH$, vom Siedepunkt 230° bis 235° und Isopropylmetakresol, vom Siedepunkt 225—230° dargestellt. Mylius.

Analyse von Ustilago Maidis von H. B. Parsons (*Pharm. Journ. Trans.* 1882, No. 614, S. 810). Die Einzelheiten der Analyse, welche übrigens keine besonders interessanten Thatsachen ergeben hat, müssen am angeführten Orte nachgesehen werden. Mylius.

Jacaranda procera enthält nach Th. Peckolt (*Zeitschr. österr. Apoth. Ver.* 1881, No. 30, 31 nach *Pharm. Journ. Trans.* 1882, No. 614) Carobin (dünne Nadeln, welche in Aether unlöslich, in siedendem Wasser und Alkohol löslich, durch Brechweinstein aus der Lösung fällbar sind); Carobasäure (wasserlösliche Nadeln, durch Bleiacetat und Kupferacetat fällbar); Steocarobasäure (braunes Pulver vom Geruch nach Tonkabohnen) und die Harze Carobon, Carobaretinsäure, Carobabalsam. Näheres siehe im Original. Mylius.

Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen von M. Nencki (4. Mitth. *Journ. pr. Chem.* N. F. 25, 273). Aurin bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen von 10 Theilen Ameisensäure, 30 Theilen Phenol und 40 Theilen Chlorzink. Nachdem aus dem Reaktionsprodukt unverändertes Phenol durch einen Strom von Wasserdampf entfernt ist, wird das rohe Aurin zur Reinigung nach der Methode von Zulkowsky in Natronlauge gelöst und bis zur Entfärbung mit schwefliger Säure behandelt. Das aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Aurin wird, wenn nöthig, noch ein zweites Mal in saurem schwefligsaurem Natron gelöst und nach dem Eiltriren der Lösung wieder durch Säure gefällt. Es wird so in rothen Flocken erhalten. Das homologe Kresolaurin, $C_{22}H_{20}O_3$, wurde aus käuflichem, hauptsächlich aus der Paraverbindung bestehenden, Kresol auf demselben Wege dargestellt. Es ist in

seinen Eigenschaften dem Aurin ähnlich. Das Oreinaurin krystallisirt, in heissem Eisessig gelöst, beim Erkalten in braunrothen Nadeln von der Formel $C_{22}H_{18}O_5$, es ist also ein homologes Resaurin weniger 1 Molekül Wasser. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron geht es in ein Monoacetylorcinaurin über. Letzteres ist ein blassrothes amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Resaurin lieferte weder ein Acetyl- noch ein Benzoylderivat. Die Entstehung des Aurins und seiner Homologen aus den Phenolen, Ameisensäure und Chlorzink erfolgt nach der Ansicht des Verfassers so, dass zuerst aus 3 Molekülen Phenol und 1 Molekül Ameisensäure die betreffende Leukoverbindung neben Wasser entsteht, welche sich aber sofort zum Farbstoff oxydirt. Die Auffassung des Aurins und seiner Homologen als Hydroxylderivate des Triphenylmethans gewinnt durch diese Synthese eine neue Stütze. — Wendet man statt des Chlorzinks Phosphoroxychlorid als wasserentziehendes Mittel an, so verbindet sich der Säurerest mit dem Hydroxylsauerstoff des Phenols und es entstehen Säureäther der Phenole; so aus Phenol, Oxalsäure und Phosphoroxychlorid der neutrale Oxalsäurephenyläther. Erst bei längerem Erhitzen bilden sich Ketone und durch Condensation der letzteren Farbstoffe. Die letztere Reaktion wird vom Verfasser weiter verfolgt. Schotten.

Ueber die Darstellung von Diäthylnaphtylamin von B. Smith (*Chem. soc.* 1882, I, 180). Die beste Ausbeute wird erhalten bei etwa achtstündigem Erhitzen von 10 g Naphtylamin, 15 g Bromäthyl und wenig Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120°; weit weniger entsteht bei Erhitzen von Naphtylamin, Alkohol und Salzsäure auf 250°. Das Diäthylnaphtylamin ist ein schwach gelbes, bei 290° siedendes Oel. Es vereinigt sich mit Säuren und mit Platinchlorid zu gut krystallisirenden Salzen. Löst man es in Eisessig und fügt allmählich Natriumnitrit hinzu, so fällt auf Zusatz von Wasser das Nitrosodiäthylnaphtylamin. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in goldrothen, bei 165° schmelzenden Blättchen. Es färbt sich mit Schwefelsäure tiefblau. — Neben Diäthylnaphtylamin entsteht aus Naphtylamin und Bromäthyl in geringer Menge Triäthylnaphtylaminbromid, welches nicht durch Alkali, aber durch Schwefelsäure und Ferrocyankalium (vergl. *Ann. Chem.* 140. 184) zerlegt wird und zwar unter Bildung von Diäthylnaphtylamin. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Diäthylnaphtylamin bei hoher Temperatur von B. Smith (*Chem. soc.* 1882, I, 182). Erhitzt man gleiche Gewichtstheile Diäthylnaphtylamin und Schwefelsäure etwa acht Stunden auf 200°, kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und versetzt die filtrirte Lösung mit Barythydrat im Ueberschuss, so fällt mit dem schwefelsauren Baryt eine

neue Base, in welcher 2 Moleküle des ursprünglichen Körpers unter Austritt von Wasserstoff zusammengetreten sind, ein Homologon des Diäthylbenzidins. Dasselbe wird dem Niederschlag durch Salzsäure entzogen, mit Ammon ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet dann farblose Nadeln, die bei 190° schmelzen und oberhalb 360° unzersetzt destilliren. Das salzsaure Salz krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen. Nachdem aus dem Filtrat des mit Barytwasser erzeugten Niederschlags der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt ist, krystallisirt aus der Lösung beim Eindampfen das Barytsalz einer Diäthylnaphtylaminsulfosäure. Die freie Säure krystallisirt in farblosen, platten Nadeln. Der Verfasser nimmt an, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Diäthylnaphtylamin zwei isomere Sulfosäuren entstehen, von denen die eine sich sofort mit Diäthylnaphtylamin unter Austritt von schwefliger Säure und Wasser zu dem oben besprochenen Condensationsprodukt vereinigt. Schotten.

Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Diäthylnaphtylamin von B. Smith (*Chem. soc.* 1882, I, 185). Phosgen wirkt auf die in Benzol gelöste Base unter Erwärmung. Nach Abdestilliren des Benzols wird unangegriffen gebliebenes Diäthylnaphtylamin mittelst verdünnter Salzsäure extrahirt. Der Rückstand wird aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle fraktionirt krystallisirt. Auf diese Weise werden 3 Körper erhalten, die weder durch Kochen mit Säure, noch mit Alkali verändert werden. Die beiden ersten sind Isomere von der Formel $COCl \cdot C_{10}H_6 \cdot N(C_2H_5)_2$; sie schmelzen bei 70, resp. 225°. Der dritte, welcher bei 130° schmilzt, hat die Zusammensetzung $COC_{10}H_6N(C_2H_5)_2 \cdots C_{10}H_5N(C_2H_5)_2 \cdots CO \cdot C_{10}H_6N(C_2H_5)_2$; er entsteht auch, wenn jene beiden isomeren mit Naphtylamin im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt werden. Analoge Körper erhielt Michler (*diese Berichte* IX, 400) aus Dimethylanilin. Schotten.

Beitrag zur Geschichte der aromatischen Derivate des Methans von R. Meldola (*Chem. Soc.* 1881, I, 187). Das von dem Verfasser in *diesen Berichten* XIV, 1385 beschriebene Viridin entsteht nicht aus Benzylchlorid und Diphenylamin, wie damals angenommen wurde, sondern es verdankt seine Entstehung dem, dem Benzylchlorid beigemengten Benzotrichlorid. Aus Benzotrichlorid und Diphenylamin entsteht das vom Verfasser jetzt genauer untersuchte und analysirte Diphenyldiamidotriphenylmethan vollkommen analog dem Döbner'schen Malachitgrün aus Dimethylanilin (siehe auch Döbner, *diese Berichte* XV, 237.) Aehnliche Farbstoffe wie das Diphenylamin liefern α- und β-Naphtylphenylamin. — Erhitzt man reines Benzylchlorid mit Diphenylamin und Chlorzink, wäscht das Reaktionsprodukt mit Wasser und Alkohol, löst es in heissem Anilin und giesst diese Lösung in Alkohol, so scheiden sich Flocken

aus, deren Analyse zu der Formel eines Phenylamidodiphenylmethans, $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . NH . C_6H_5$, führte. Ein Benzylderivat desselben scheint zu entstehen, wenn man das doppelte Gewicht Benzylchlorid anwendet. Aehnliche Körper entstehen durch Erhitzen von Methyldiphenylamin und Benzylchlorid, ferner von salzsaurem Anilin oder Acetanilid mit Benzylchlorid und Chlorzink. Die Analysen ergaben die für Methylphenyl- resp. Dibenzylamidodiphenylmethan berechneten Werthe. Alle diese Verbindungen werden nicht im krystallisirten Zustand, sondern als weissliche Pulver erhalten, unlöslich in Alkohol, löslich in Benzol. Schotten.

Ueber Benzylphenol und Derivate desselben, II, von E. Rennie (*Chem. societ.* 1882, I, 220). Das bei 74—75° schmelzende *o*-Nitrobenzylphenol bildet sich bei tropfenweisem Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu kalt gehaltenem, in Eisessig gelöstem Benzylphenol. Die entsprechende Amidoverbindung ist, ebenso wie ihr salzsaures Salz, sehr veränderlich. Wird bei der Nitrirung Wärme angewendet, so entstehen, je nach der Dauer der Einwirkung, Dinitrobenzylphenol, Schmelzpunkt 87—88°, und das schon in der ersten Mittheilung (*diese Berichte* XV, 363) erwähnte Trinitrophenol. Letzteres liefert bei der Oxydation mittels Chromsäure Paranitrobenzoësäure. Eine Nitrogruppe ist mithin in die Benzylgruppe getreten. Nitrobrombenzylphenol, Schmelzpunkt 64—65°, bildet sich sowohl, wenn brombenzylphenolsulfosaures Kali (loc. cit.) mit mässig verdünnter Salpetersäure geschüttelt wird, als wenn Brom zu einer essigsauren Lösung von nitrobenzylphenolsulfosaurem Kali oder Nitrobenzylphenol gesetzt wird. Nitrobrombenzylphenol geht, in Eisessig gelöst mit Salpetersäure erwärmt, in Ortho-*a*-dinitrophenol, Schmelzpunkt 118°, über. Der Aethyläther des Benzylphenols liefert bei der Oxydation mit Permanganat den bei 61—62° schmelzenden Methyläther des Parabenzoylphenols, welches von Döbner (*diese Berichte* X, 1971) aus Benzoylchlorid und Phenol dargestellt wurde. Aus alle dem geht hervor, dass im Benzylphenol die Benzylgruppe zur Hydroxylgruppe in der Parastellung steht, während die weiteren Substitutionen zunächst in der Orthostellung erfolgen, ganz analog den Umsetzungen des Paracresols. Schotten.

Ueber einige Bestandtheile des leichten Harzöls von H. Morris (*Chem. soc.* 1882, I, 167). Lässt man die niedrig siedende Fraktion (100—105°) des Harzöls in lose verschlossener Flasche mehrere Wochen mit Wasser stehen und schüttelt von Zeit zu Zeit um, so gewinnt man aus der wässrigen Lösung durch Abdampfen weisse Krystalle. Dieselben haben die Zusammensetzung $C_7H_{14}O_2 . H_2O$. Beim Erhitzen beginnen sie bei etwa 100° zu sublimiren und schmelzen bei 106° unter Abgabe von 1 Molekül Wasser.

Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 89.5° und siedet unzersetzt bei 195.6°. Dieselben Krystalle sind bereits von Tichborne, von Mills und von Anderson (*Chem. News* 20, 76) beobachtet worden, aber nur der letztere Forscher hat ihnen die angegebene Formel beigelegt. Die Krystalle entstehen aus einem, schon von Renard (*Compt. rend.* 92, 419) und Tilden (*diese Berichte* XIII, 1604) im Harzöl gefundenen, bei 103—104° siedenden Kohlenwasserstoff, einem Heptin, C_7H_{12}. Die Krystalle und das Heptin färben sich beim Erwärmen mit Säuren erst gelb, dann roth, grün und tiefblau. Die so entstandene Flüssigkeit färbt Alkohol schön grün. Eine alkoholische, salzsäurehaltige Lösung der Krystalle färbt sich beim Stehen in der Kälte rosa. Das Heptin geht beim Erwärmen mit Schwefelsäure in das bei 245—247° siedende Polymere, $C_{14}H_{24}$, über. Bei der Oxydation mittels Salpetersäure (spec. Gew. 1.3) liefert das Heptin sowohl, wie das krystallisirte Hydrat: Kohlensäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure und Dinitroheptilen. Das letztere ist krystallin, schmilzt bei 182°, ist unlöslich in Wasser, mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Kaliumbichromat wird das Heptin vollständig in Kohlensäure und Essigsäure umgewandelt. Auf Grund der Oxydationsprodukte fasst der Verfasser das Heptin als Methylpropylallylen auf, $CH_3 . CH : C : CH . C_3H_7$, und den krystallisirten Körper als dessen Glycoll, $(CH_3)(OH)C.C(OH) : CH(C_3H_7)$. Letzteres geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das bei 68.5° schmelzende Diacetat über. Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Brom entsteht das Bromid $C_7H_{12}Br_4$, ein schweres, gelbliches Oel. Eine Verbindung des Heptins mit Jodwasserstoff wurde nicht im reinen Zustande erhalten. Schotten.

Ueber Pseudokohlenstoff von C. F. Cross und E. J. Bevan (*Philosoph. Magazine* 1882, 325). Diesen Namen schlagen die Verfasser für die Substanzen vor, welche meist schlechtweg Kohle genannt werden, die aber noch Wasserstoff und Sauerstoff in chemischer Verbindung enthalten, also die natürlich vorkommenden und bei Verbrennungen erzeugten Kohlen, ferner die bei der Behandlung der Kohlehydrate mit Schwefelsäure entstehenden Substanzen. Aus dem Einwirkungsprodukt der Schwefelsäure auf Cellulose haben die Verfasser durch Chlorirung einen ganz ähnlichen Körper erhalten, wie durch Chlorirung der Jutefaser (vergl. *diese Berichte* XIII, 1998, und XIV, 2250), der zu den natürlichen Gerbstoffen in naher Beziehung steht. Eine ähnliche Substanz lieferte auch die Chlorirung der Wigankohle.

Schotten.

Physiologische Chemie.

Ueber die chemische Natur der ungeformten Fermente von O. Loew (*Pflüger's Archiv* 27, 203—214). Nach Loew gehören die löslichen Fermente zu den Peptonen. Mit dieser Anschauung stimmen die chemischen Reaktionen derselben überein, doch haben die von verschiedenen Autoren vorgenommenen Analysen bei den meisten Fermenten einen für Peptone auffallend niedrigen Kohlenstoffgehalt ergeben. Verfasser erklärt diesen Umstand durch eine Verunreinigung der Präparate mit Kohlehydraten, welche er z. B. für Barth's Invertin (*diese Berichte* XI, 474, 1089) auf Grund der Untersuchungen Kiliani's (*Ueber Inulin*, Inauguraldissertation, München, S. 13) wahrscheinlich macht; für die Malzdiastase, welche nach Zulkowsky (*Jahresbericht* 1878) mit Dextrin verunreinigt erhalten wird, giebt Verfasser eine Darstellungsmethode, ähnlich der folgenden für die Pankreasfermente angewendeten. 1000 g Pankreas, fein gehackt, werden bei 14° 2 Tage sich selbst überlassen, dann mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht 40 pCt. Alkohol 2 Tage digerirt, colirt, die Colatur wird mit einem Gemisch von 2 Volumen absoluten Alkohols und 1 Volum Aether ausgefällt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst, wieder mit Aether-Alkohol gefällt, über Schwefelsäure getrocknet, die wässerige Lösung des Rückstandes mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat mit SH_2 entbleit, wieder mit Aether-Alkohol gefällt. Der Niederschlag, mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, ist in Wasser sehr leicht mit ganz schwach saurer Reaktion löslich und stellt ein sehr wirksames Gemenge von Trypsin und Pankreasdiastase dar; Zusatz von 25 pCt. Blausäure hebt die diastatische, nicht aber die tryptische Wirkung auf. Erhitzen der Lösung auf 69—70° tödtet das Ferment. Die Substanz verlor bei 100° 9.7 pCt. Wasser und hielt 1.77 pCt. Asche (Calcium- und Magnesiumsulfat). Die Zusammensetzung (C: 52.75, H: 7.51, N: 16.55, O + S: 23.19 pCt.) nähert sich derjenigen der Albuminsubstanzen, ebenso wie die des Papaïns von Wurtz (*diese Berichte* XIV, 118). Speculation über die Natur der Fermente und ihre Beziehungen zum Protoplasma schliessen die Abhandlung. Herter.

Ueber die Mikrozymen des Magens und ihr Verdauungsvermögen von A. Béchamp (*Compt. rend.* 94, 582—585). **Ueber die lösliche und die unlösliche Modifikation des Pepsins** von A. Gautier (l. c. 652—655, 1192—1195). **Antwort auf die Frage: Verdaut sich der Magen selbst** von A. Béchamp (l. c. 879—883). **Die Mikrozymen des Magens und das Pepsin** von A. Béchamp (l. c. 970—973). Bekanntlich verliert der Magensaft einen Theil seines Verdauungsvermögens durch Filtration; Gautier constatirte,

dass auch bei Anwendung möglichst dichter Filter (von Porzellan) das Filtrat noch peptisch wirksam bleibt, das Pepsin also in der That entsprechend der allgemeinen Annahme ein lösliches Ferment ist. Auf dem Filter bleiben kleine, stark lichtbrechende Körperchen zurück, welche in Salzsäure von der Aciditat des Magensaftes peptisch wirken, doch verwandeln sie nach Gautier die Eiweisskörper nicht in Peptone; ihre Wirkung bleibt bei der Bildung intermediärer Produkte stehen. Nach Gautier bestehen diese Körperchen aus einer unlöslichen Modifikation des Pepsins, welche sich bei Berührung mit Wasser allmählich in die lösliche Modifikation umwandelt. Diese Körperchen, welche sowohl aus Magensaft als aus der Magenschleimhaut gewonnen werden können (ausführliche Beschreibung des Verfahrens p. 880), enthalten nach Béchamp 87 pCt. Wasser, 13 pCt. organische, 1.2 pCt. anorganische Bestandtheile. Béchamp hält dieselben für »Mikrozymen« (Mikrokocken), welche durch einen Secretionsprocess Pepsin produciren. Sie lösen Stärke ohne sie zu sacharificiren; sie invertiren Rohrzucker nicht. Herter.

Verdauung der Fette und der Cellulose von Duclaux (*Compt. rend.* 94, 976—978). Duclaux führt aus, dass die Emulgirung der Fette in Pankreassaft nicht Wirkung eines specifischen emulgirenden Fermentes, sondern ein physikalischer Vorgang ist, dessen Bedingungen er erläutert. Die Verdauung der Cellulose in den Verdauungssäften höherer Thiere geschieht nach Duclaux durch Fermentorganismen, ähnlich dem Amylobacter von Van Tieghem. Herter.

Ueber die Magenverdauung von Duclaux (*Compt. rend.* 94, 736—739). **Ueber die Pankreasverdauung** von Duclaux (l. c. 808—810). **Ueber die Darmverdauung** von Duclaux (l. c. 877 bis 879). Verfasser bespricht die Rolle der Fermentorganismen im Darmkanal; auf ihrer Thätigkeit beruht nach Duclaux die diastatische Wirkung, welche der Magensaft manchmal zeigt. In Bezug auf das Pankreas giebt Verfasser unter anderem an, dass sein Gewebe wohl durch fremde Organismen, nicht aber durch die Fermente des Pankreas selbst aufgelöst wird. Von den im Darmkanal vorgehenden Processen wird vielleicht ein ebenso grosser Theil von den Fermentorganismen als von den Fermenten der Verdauungsdrüsen bewirkt. Verfasser behandelt auch die verschiedene Resistenz der Albuminsubstanzen gegen die Verdauungsfermente. Herter.

Ueber das Vorkommen von ptomaïnartigen Producten bei der Magen- und Pankreasverdauung mehrerer Albuminsubstanzen von J. Béchamp (*Compt. rend.* 94, 973—975). Die nach dem Stas'schen Verfahren isolirten (nicht giftigen) Produkte werden durch Kaliumquecksilberjodid gefällt und reduciren Ferricyankalium (letztere Reaktion kommt auch den rohen Verdauungsgemischen sowie vielen

Albuminsubstanzen zu). Aus Fibrin wurde durch Magensaft ein Produkt erhalten, welches beim Erwärmen mit Schwefelsäure von 1 pCt. roth, dann violett, dann farblos wurde, wie Curarin, durch Pankreas ein dem Veratrin ähnliches (prächtig karminrothe Färbung beim Erwärmen mit der verdünnten Schwefelsäure). Hertor.

Ueber den Mechanismus bei der fauligen Gährung der Eiweissstoffe von A. Gautier und A. Etard (*Compt. rend.* 94, 1357). Um die Natur der Ptomaïne aufzuklären, haben die Verfasser grosse Mengen von verschiedenen Fleischsorten (vom Rind, Pferd und von Fischen) in Apparaten faulen lassen, bei denen sie den Vorgang und das Fortschreiten der Fäulniss nach jeder Richtung beobachten konnten. Sie beschreiben in der vorliegenden Abhandlung zunächst die Fäulniss selbst, die Natur der sich entwickelnden Gase und den mikroskopischen Befund in den verschiedenen Stadien der Fäulniss. Das zunächst saure und geruchlose Muskelfleisch nimmt nach einigen Tagen sauren Geruch an und lässt eine klare syrupartige Flüssigkeit durchsickern, welche im Liter 21—22 g durch Hitze coagulirbares Eiweiss und eine minimale Quantität Caseïn enthält. Während dieser Zeit entstehen Milchsäure und Buttersäure und es entwickeln sich Kohlensäure und Wasserstoff, während die Masse unter dem Mikroskop grosse, drei- bis viergliedrige Bacillen u. s. w. erkennen lässt. In diesem ersten Stadium findet nach Ansicht der Verfasser fast nur eine Gährung der in den Muskeln enthaltenen Kohlehydrate statt. Am vierten oder fünften Tag, im Sommer, beginnt freier Stickstoff sich zu entwickeln, während der Wasserstoff immer mehr zurücktritt, um nach ca. 26 Tagen völlig zu verschwinden. Mit der Entstehung des Stickstoffs beginnt die eigentliche faulige Gährung, die grossen Bacillen und Bacterien verschwinden und machen sehr kleinen, viel beweglichem Bacillen Platz. Jetzt wird das Eiweissmolekül selbst angegriffen, es entwickeln sich Kohlensäure und Ammoniak, die Masse wird schnell alkalisch und das Eiweissmolekül wird zum Theil reducirt, wie das Auftreten von Schwefel- und Phosphorwasserstoff beweisen. Die Hauptmasse des Moleküls verwandelt sich in Leucin und leucinähnliche Stoffe. Daneben entstehen in geringer Menge Phenol, Skatol, Indol, Carbylamine und Ptomaïne. Nach einer bestimmten Zeit hört die faulige Gährung und damit auch die Gasentwickelung auf und nach einigen Monaten ist alles Albumin verschwunden. Plauer.

Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf organische Substanzen und auf Gährungserscheinungen von Paul Bert und P. Regnard (*Compt. rend.* 94, 1383). Jede durch organisirte Fermente veranlasste Gährung wird durch Wasserstoffsuperoxyd sofort gehemmt und das Ferment getödtet, während auf lösliche Fermente (Speichel, Diastase, Magen- und Pankreassaft) das Superoxyd ohne Wirkung

ist. Ferner wird Wasserstoffsuperoxyd durch Fibrin nicht mehr zersetzt, wenn letzteres in Salzsäure gelöst oder durch künstliche Verdauung in Fibrinpepton umgewandelt ist. Fibrinogen wirkt nicht auf H_2O_2, dagegen das Plasma und Serum; darum wird H_2O_2 auch durch defibrinirtes Blut zersetzt. In gleicher Weise wirken zersetzend auf Wasserstoffsuperoxyd das Bindegewebe, das Gewebe der Milz, der Niere, das Pankreas, das subcutane Zellgewebe, das völlig entfärbte Gewebe der Leber und die Knorpelmasse, dann die Gewebe der Pilze und die gekeimte Gerste. Die Wirkung aller dieser Stoffe wird aufgehoben durch Erhitzen derselben auf über 70°. Ohne Wirkung auf H_2O_2 sind das Eieralbumin, das Caseïn, die Krystalllinse, die wässerige und die Glasfeuchtigkeit, Milch, Harn, Eigelb, Fette, Speichel, Pepsin, Peptone, Zucker, Stärke und Fruchtsäfte. Pflüger.

Ueber den Stoffwechsel fiebernder Thiere von N. Zuntz (nach Versuchen von Albert Lilienfeld; *Verh. d. physiol. Ges.* Berlin 1882, 49—51; *Arch. f. Physiol.* 1882). **Der Stoffwechsel des fiebernden Organismus** von D. Finkler (*Pflüger's Archiv* 27, 267—272). Während die Erhöhung der Kohlensäureausscheidung im Fieber sicher constatirt ist, lagen bisher über die Sauerstoffaufnahme nur ungenügende Angaben vor; diese wurden durch die Untersuchungen von Zuntz und von Finkler dahin ergänzt, dass auch die Vermehrung der Sauerstoffaufnahme im Fieber zweifellos festgestellt wurde. In den von Zuntz mitgetheilten Versuchen wurden die fiebernden Thiere (Kaninchen) durch Eintauchen in angemessen temperirtes Wasser bei normaler Körpertemperatur erhalten; die so gewonnenen Werthe waren mit den an denselben Thieren im Normalzustand gewonnenen ohne weiteres vergleichbar; an den Resultaten von Finkler, dessen Versuchsthiere (Meerschweinchen) Fiebertemperaturen von 39.05 bis 40.65° zeigten, mussten Correcturen vorgenommen werden, um die Steigerung des Stoffwechsels, welche das Fieber an sich herbeiführt, unabhängig von der durch die Erhöhung der Körpertemperatur bedingten, zum Nachweis zu bringen. Das Fieber wurde durch subcutane Injection von Heujauche (Zuntz) respective von Blut oder Eiter (Finkler) hervorgerufen. Zuntz giebt folgende Werthe pro Kilo und Stunde:

	O-Aufnahme	CO_2-Ausscheidung	$\frac{CO_2}{O_2}$	Temperatur des Thieres
Vor dem Fieber .	528.5 ccm[1])	390.1 ccm[1])	0.74	39.16°
Mittel während des Fiebers . . .	720.5 »	528.6 »	0.73	39.1°
Maxima während des Fiebers . .	902.8 »	693.1 »	0.77	39.3°

[1]) Bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck.

O-Aufnahme und CO_2-Ausscheidung war gleichmässig gesteigert, der respiratorische Quotient $\frac{CO_2}{O_2}$ blieb unverändert. Nach Finkler unterliegt im Fieber die CO_2-Produktion grösseren Schwankungen als der O-Verbrauch, aber der respiratorische Quotient ist nur vom Ernährungszustand abhängig. Er experimentirte bei höherer und bei niederer Temperatur der Umgebung und fand für fiebernde Thiere bei 25.64° C. den O-Verbrauch im Mittel um 20.9 pCt., die CO_2-Abgabe um 22.8 pCt. gesteigert, bei 6.10° C. erstere um 10.8 pCt., letztere um 4.4 pCt. Die Wärmeproduktion der fiebernden Thiere war stärker, während die Körpertemperatur im Steigen war als zur Zeit, wo sich dieselbe wieder senkte. Herter.

Ueber die physiologische Wirksamkeit des jodsauren und bromsauren Chinins von C. Cameron (*Chem. News* 1882, 227). Nach den Erfahrungen des Verfassers sind die genannten Salze wirksamer als die jod- und bromwasserstoffsauren Salze. Das jodsaure Chinin, aus frisch gefälltem Chinin und Jodsäure dargestellt, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln; es löst sich in 700 Theilen kalten Wassers, leicht in Salzsäure und in Weingeist, wenig in absolutem Alkohol, Aether und Chloroform. Es lässt sich, ohne sich zu verändern, auf 60° erhitzen. Das bromsaure Chinin — auch aus Baryumbromat und Chininsulfat erhältlich — krystallisirt ebenfalls in mikroskopischen Nadeln. Es löst sich in 250 Theilen kalten Wassers, leicht in Säuren und Weingeist, wenig in Aether und in Chloroform. Im trockenen Zustande lässt sich das Salz ohne Zersetzung bis auf 100° erhitzen. Nach Einnahme von jodsaurem Chinin erscheinen Jodsäure und Jodwasserstoffsäure sehr bald im Urin, später Chinin. Schotten.

Analytische Chemie.

Ueber die Bestimmungsmethoden von Extrakt und Glycerin im Weine von R. Kayser (*Repert. d. anal. Chem.* 1882, No. 8, 113 bis 117, No. 9 127—132, No. 10 145—150). Der Verfasser controlirte zunächst die von Nessler und Barth (*diese Berichte* XV, 959) gemachten Angaben über die Verdunstung des Glycerins beim Abdampfen des Weines behufs der Bestimmung seines Extraktgehaltes, und erklärt sich, gestützt auf die von ihm angestellten Versuche, mit den Angaben dieser beiden Analytiker einverstanden, sofern es sich um Wein handelt, welcher in 50 ccm 5 ccm Alkohol und etwa 0.5 g Glycerin enthält. Auf den Glycerinverlust von Einfluss ist sowohl die

Menge der zur Verdampfung gelangenden Flüssigkeit, als auch die Natur des Lösungsmittels, während die Glycerinmenge hierbei von unwesentlicher Bedeutung ist. Es ist nicht statthaft, bei den mit Verdunsten des Lösungsmittels verbundenen Glycerinbestimmungen für den entstandenen Verlust einen bestimmten Procentgehalt des Glycerins als verloren zu betrachten und diesen als Correktur den erhaltenen Glycerinmengen etwa hinzu zu rechnen. Eine derartige Correktur ist nur dann zulässig, wenn die Verlustgrössen an Glycerin für bestimmte Verhältnisse bekannt sind und alsdann die Bestimmung unter gleichen Bedingungen vorgenommen wird. Barytzusatz, welcher nach Grete (*diese Berichte* XIII, 1171) und nach Nessler und Barth (l. c.) die Verdampfung des Glycerins aufhebt, verhindert nach Kayser dieselbe nicht. Auch findet Kayser die Angabe von Nessler und Barth, dass das Eintrocknen des Weines über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid im Vacuum nach dem Vorschlage von Magnier de la Source (*diese Berichte* IX, 1935) und R. Ulbricht (*diese Berichte* X, 128) ein glycerinfreies Extrakt liefert, nicht bestätigt: es geht dabei nur ein geringer Theil des Glycerins verloren. — Bei der meist angewendeten Extraktbestimmungsmethode: Eindampfen des Weines im Dampfbade und Trocknen des Rückstandes bis zur Gewichtsconstanz bei 100° C., beträgt der Verlust an Glycerin bei Anwendung von 10 ccm Wein etwa 0,12 g pro 100 ccm. — Was die Bestimmung des Glycerins im Weine anbetrifft, so modificirt Verfasser die Reichardt-Neubauer'sche Methode (*diese Berichte* XI, 2139) für Weine mit 0.5 pCt. und mehr Zuckergehalt in folgender Weise: 100 ccm des Weines werden in einer genau tarirten Schale im Dampfbade bis zur dünnen Syrupconsistenz eingedunstet, dann so viel als möglich von dem Rückstande in ein 100 ccm Kölbchen gegossen und der an der Schale haften gebliebene Theil des Rückstandes nebst der Schale zurückgewogen. Zu dem in dem Kölbchen befindlichen Extrakte wird Kalkmilch unter fortwährendem Schütteln so lange zugesetzt, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommenes Pröbchen Curcumapapier deutlich bräunt. Hierauf füllt man das Kölbchen etwa bis zur Hälfte mit Aetheralkohol auf, schüttelt einige Minuten anhaltend, fügt wieder Aetheralkohol bis zur Marke hinzu und schüttelt wiederum. Nach Klärung der Flüssigkeit hebt man mit einer Pipette eine bestimmte Menge derselben heraus, dunstet ein und wägt. — Nach den Versuchen des Verfassers geht bei Lösungen, welche einen Zuckergehalt von mehr als 2 pCt. haben, Zucker in den Aetheralkohol über, weshalb man stets zu viel Glycerin findet; bei zuckerarmen Weinen ergiebt sich immer etwas zu wenig Glycerin. — Verfasser versuchte schliesslich die von Muter (*diese Berichte* XIV, 1011) veröffentlichte Glycerinbestimmung, welche sich auf das bekannte Verhalten von Glycerin zu Kupferoxydhydrat gründet, für die Weinuntersuchung ver-

wendbar zu machen. Bei den bezüglichen Versuchen fand er, dass 1.8568 g Glycerin 1.370 bis 1.405 g Kupferoxyd in Lösung zu halten vermag, oder 1 g Kupferoxyd entspricht im Mittel 1.339 g Glycerin. Nach Prüfung des Verhaltens der im Weine vorkommenden Säuren und des Zuckers in alkalischer Lösung zu Kupferlösung giebt Kayser folgende Vorschrift für die Glycerinbestimmung in Weinen, die keinen wesentlichen Zuckergehalt (0.1—0.3 pCt.) besitzen: 100 ccm Wein werden mit Kalkmilch schwach übersättigt, mit 50 ccm Alkohol versetzt und dann 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wird filtrirt und mit 50 procentigem Weingeist ausgewaschen. Das Filtrat wird mit 100 ccm Kalilauge (1 : 2) versetzt. Hierzu fügt man dann 50 ccm Kupferlösung (200 g Kupfersulfat im Liter), schüttelt um und erwärmt ½ Stunde im Wasserbade in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben. Nun lässt man vollständig erkalten, ehe man noch 50 ccm Kupferlösung unter Umschütteln hinzufügt. Man filtrirt und wäscht aus. Das Filtrat bringt man am besten auf 1 L und bestimmt in einer beliebigen Menge desselben das Kupferoxyd. Proskauer.

Die Bestimmung des Weinsteins und der Weinsäure im Weine von R. Kayser (*Repert. d. anal. Chemie* 1882, No. 10, 150 bis 153). Verfasser controlirt die Methode von Berthelot und Fleurieu (*Zeitschr. f. anal. Chemie* 3, 216), sowie diejenige von Nessler und Barth (*diese Berichte* XV, 962) durch Versuche an Lösungen von bekannter Zusammensetzung mit Berücksichtigung der bei Weinuntersuchungen vorhandenen Verhältnisse. Es ergiebt sich für den Verfasser der Schluss, dass ein Wein, der mehr Weinsäure enthält, als seinem Kaligehalt entspricht, wenn man letzteren auf Weinstein berechnet, mit Sicherheit als mit Weinsäure versetzt betrachtet werden kann. Zu diesem Zwecke hat man sowohl die Weinsäure für sich, als das vorhandene Kali zu bestimmen. Zur Bestimmung der Weinsäure und vielleicht auch zur Kalibestimmung ist das von Nessler und Barth (l. c.) angegebene Verfahren sehr geeignet, nur muss man für den Fall, dass Weinsäurezusatz zu dem zu untersuchenden Weine stattgefunden hatte, die Hälfte des Weines vor dem Eindunsten mit Kali sättigen. Hierzu hält man sich zweckmässig eine Lösung von Kaliumcarbonat vorräthig, von der man so viel zu der Weinhälfte zutröpfelt, bis schwach alkalische Reaktion vorhanden ist. 50 ccm Wein werden mit Kaliumcarbonat versetzt, dann mit 50 ccm von dem ursprünglichen Wein vermischt, eingedunstet und weiter verarbeitet.

Proskauer.

Die Titration des Harnstoffs mit Mercurinitrat nach E. Pflüger von C. Arnold (*Repert. d. anal. Chem.* 1882, No. 10 153—157). Der Verfasser kommt auf Grund neuerer Versuche zu dem

	Von dem erhaltenen Stickstoff ist vorhanden in Form von			Fett	Kohlehydrate	Mineralstoffe	P_2O_5	Wasser	Verdauliches Eiweiss
	löslichen N-Verbindungen pCt.	verdaulichem Eiweiss pCt.	Nuclein pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.	pCt.
Nestle's Kindermehl	4.22	91.68	4.10	5.16	79.30	1.47	0.411	4.17	9.90
Wahl's »	—	95.86	4.14	1.28	86.37	0.33	0.143	10.14	1.88
Göttinger »	3.76	91.91	4.33	5.07	77.01	2.17	0.509	6.59	9.15
Timpe's »	13.00	67.13	19.87	2.93	84.76	0.95	0.467	6.11	5.25
Hafermehl von Weibezahn . .	13.52	85.84	0.64	7.10	72.51	0.95	0.586	10.32	9.12
» » Knorr	8.10	91.32	0.58	5.73	72.64	1.24	0.673	10.61	9.78
Revalesciere von Du Barry . .	11.83	84.73	3.44	1.55	65.65	2.31	0.911	10.56	19.93
Hartensteins Leguminose:									
Mischung I . .	11.42	84.88	3.70	2.17	64.87	2.32	0.765	10.63	20.01
» II . .	13.70	83.75	2.55	1.72	65.92	1.80	0.813	11.92	18.64
» III . .	11.45	85.27	3.38	1.38	69.97	1.57	0.653	12.47	14.61
Malto-Leguminose	8.63	85.76	5.61	1.72	67.78	3.06	0.923	8.01	19.43
Malzextrakt nach Linck. . . .	33.00 [1])	67.00	—	—	63.46	0.93	0.350	33.11	2.50
Liebe's Nahrungsmittel	36.58	63.42	—	—	70.65	1.36	0.298	24.48	3.51

					Extraktstoffe				
Löfflund's Kindermehl	27.95 [1])	72.05	—	—	60.88	1 54	0.514	34.25	3.33
					organische Extraktstoffe				
Hoff's Malzextrakt	66.66 [1])	33.34	—	—	7.38 [3])	0.131	0.080	91.29	0.28
Frisches Weissbrod	2.28	94.05	3.67	0.28	60.76	1.48	0.247	30.28	7.20
Rheinisches Schwarzbrod	13.28	70.30	16.42	1.16	52.09	1.23	0.514	41.32	4.20
Kinderbisquit (Arrow-root) . . .	—	91.26	8.74	12.21	73.67	0.88	0.236	6.53	6.71
Entölt. Cacao Stollwerk No. I .	31.43 [2])	33.34	35.33 [2])	30.95	52.00	3.78	1.790	6.55	6.72
» » » No. II .	26.95 [2])	40.61	32.44 [2])	32.31	47.59	5.37	1.950	6.50	8.23
» » » Lobeck	29.79 [2])	22.62	47.83 [2])	33.48	50.47	5.18	1.671	6.71	4.16
Condensirte Milch (Anglo Swiss condensed milk comp.) . . .	—	100.00	—	10.45	54.22	1.75	0.532	24.79	8.79
Eiereiweiss	—	100.00	—	0.26	0.91	0.63	0.035	84.72	13.48
Eigelb	7.18	83.16	9.66	30.00	3.49	1.65	1.210	51.85	13.01
Mageres Rindfleisch roh	11.10	87.76	1.14	3.45	2.59	1.17	0.505	74.26	18.53
Ausgekochtes Rindfleisch	1.54	97.07	1.38	2.93	0.30	0.35	0.187	—	17.02
Rindfleischsuppe	57.92	42.08	—	0.52	2.29	0.82	0.318	—	1.51
Hühnerfleisch (Brust)	14.42	84.46	1.12	2.85	2.80	1.28	0.435	76.51	16.56
Geräucherter Schinken	20.60	77.81	1.59	36.41	5.40	11.02	0.495	28.25	18.92
Liebig's Fleischextrakt	92.31	7.69	—	—	52.99	23.18	3.570	19.57	4.26
Kaviar	4.90	90.50	4.60	13.45	2.05	4.53	1.129	52.16	25.88
Austern	26.45	70.22	3.33	1.77	8.63	1.79	0.286	82.03	5.78

[1]) incl. Peptone. [2]) incl. Theobromin. [3]) Alkohol 1.20 Gewichtsprocent.

Schlusse, dass die Pflüger'sche Methode (*diese Berichte* XIII, 780, 2441) auch mit Normallösungen, die über 11.4 ccm Sodalösung auf 20 ccm Quecksilberlösung erfordern, für die Praxis verwendbare Resultate giebt. Der Gruber'sche Einwurf einer falschen Correktur (*diese Berichte* XIV, 2602*b*) kommt erst bei sehr sauren Lösungen in Betracht. Stellt man sich eine Normallösung nach der in der Originalabhandlung vom Verfasser angegebenen Methode dar, so werden selten mehr als 14 ccm Sodalösung nöthig sein. Es kommt unter 100 Titrationen kaum einmal vor, dass der Harnstoffgehalt gerade zwischen 1.99 und 2.02 resp. 1.99 und 2.06 pCt. liegt, die Correktur also die Resultate bis auf 98.4 pCt. herabdrückt. Ist dies der Fall, so ist dem sehr leicht abzuhelfen, indem man durch Anwendung einer grösseren Menge Harn die Berechnung ausserhalb der Grenzen des Correktionsfehlers rückt oder den Harnstoffgehalt durch Verdünnen mit destillirtem Wasser unter 1.99 pCt. bringt. Proskauer.

Die Bestandtheile der wichtigsten Nahrungsmittel für Kranke und Kinder und zur Ernährung empfohlenen Geheimmittel von A. Stutzer, G. Fassbender und W. Klingenberg (*Repert. d. anal. Chem.* 1882, No. 11, 161—169). Die Verfasser haben nach den von A. Stutzer veröffentlichten Methoden (*diese Berichte* XIII, 251; Henneberg's *Journ. f. Landwirthsch.* 1880, 195, 435; 1881, 473) in einer Reihe von Nahrungsmitteln Protein, verdauliches und unverdauliches (Nucleïn) Eiweiss, sowie Amide bestimmt. — Die umstehende Tabelle (p. 1590—91) enthält neben diesen Daten auch noch den Gehalt der untersuchten Nährmittel an Fett, Kohlehydraten (Extraktivstoffen), Mineralstoffen, Phosphorsäure und Wasser.

Zu erwähnen ist, dass nach den Erfahrungen des Verfassers das Theobromin das einzige Alkaloïd ist, welches sich nach der befolgten Methode (l. c.) nicht vollständig vom Protein und Nucleïn trennen lässt. Was die Methoden anbetrifft, welche bei der Bestimmung der in der Tabelle ausser den Eiweissstoffen angeführten Bestandtheile der untersuchten Nahrungsmittel eingeschlagen wurden, so muss auf die Originalarbeit verwiesen werden; dasselbe gilt von der Berechnung der im Fleisch vorhandenen stickstoffhaltigen Substanzen. Proskauer.

Bestimmung des Glycerins in Fetten von J. David (*Compt. rend.* 94, 1477). Verfasser verseift das Fett, indem er 100 g desselben mit Barythydrat zusammenschmilzt und unter stetem Umrühren erhitzt, bis der grösste Theil des Krystallwassers aus dem Barythydrat verjagt ist. Alsdann wird nach Entfernung des Feuers 15 procentiger Alkohol (80 ccm) zugesetzt und umgerührt, bis die Masse fest geworden ist. Durch Auskochen mit 1 L Wasser wäscht man das Glycerin aus der Barytseife aus, fällt den überschüssigen Baryt aus der wässerigen

Lösung mit Schwefelsäure, dampft das Filtrat ein und bestimmt schliesslich die Menge des Glycerins aus dem specifischen Gewicht der eingedampften und gemessenen Flüssigkeit. Planer.

Ueber die Scheidung des Baryums als Chromat von Strontium und Calcium von J. Meschtschersky (*J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1882 [1] 219). Verfasser kommt zum Schluss, dass diese Trennungsmethode für quantitative Zwecke nicht genügend genau ist. Was zunächst die Löslichkeit des chromsauren Strontiums anbetrifft, so fand er, dass 1 Theil desselben sich erst in 840 Theilen Wasser löst; noch schwieriger löst es sich in Essigsäure. Man ist daher gezwungen, in sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten. Unter sonst gleich bleibenden Bedingungen bildet sich der Strontiumchromatniederschlag leichter aus der Lösung des salpetersauren Salzes, als aus der des Chlorids, und aus der Chloridlösung wieder leichter, als aus der des essigsauren Salzes. Die Anwesenheit von KNO_3, KCl und $C_2H_3KO_2$ üben also einen verschiedenen Einfluss auf die Löslichkeit des Strontiumchromats in verdünnter Essigsäure aus. Wenn sich z. B. das System ($SrCl_2 + C_2H_4O_2 + K_2CrO_4 + 25H_2O$) in Lösung befindet, so bildet sich beim Zugiessen von ($Ca(NO_3)_2 + C_2H_4O_2 + K_2CrO_4$) sofort ein Niederschlag von $SrCrO_4$. Die soeben angeführten Eigenschaften kommen dem chromsauren Calcium nicht zu, denn dieses ist in Essigsäure leicht löslich. Das chromsaure Baryum löst sich erst, wenn auf 1 Theil 23000 Theile heissen Wassers kommen; in Essigsäure nimmt jedoch die Löslichkeit merklich zu. Die unangenehme Eigenschaft, beim Fällen andere Salze mitzureissen, ist dem Baryumchromatniederschlage in hohem Maasse eigen. Zur qualitativen Trennung des Baryums vom Calcium und Strontium verdünnt Meschtschersky die vorhandene neutrale Lösung stark mit Wasser, fügt Essigsäure hinzu und fällt mit gelbem chromsaurem Kalium unter Erwärmen und Schütteln. Bei diesem Verfahren ist es nicht nöthig, in der zu fällenden Lösung durchaus essigsaure Salze zu haben (s. Morse, *diese Berichte* XIV, 1217. Anm. d. Ref.). Jawein.

Ueber die Zulässigkeit gegypster Weine von M. Nencki (*Journ. pr. Chem.* N. F. 25, 284). In einem im Verein mit einigen Fachgenossen der Berner Regierung abgegebenen Gutachten äussert sich der Verfasser etwa folgendermaassen; Die Gesundheitsschädlichkeit gegypster Weine, welche auch mehr als 2 g Kaliumsulfat im Liter enthalten, ist bis jetzt durch zweifellose Thatsachen nicht erwiesen. Indess ist es sehr wohl denkbar, dass ein stark gegypster Wein bei fortgesetztem Genuss der Gesundheit schädlich werden kann, indem das im Wein enthaltene saure, schwefelsaure Kali dem Organismus, ebenso wie es die freie Schwefelsäure thut, Alkali entzieht. Es ist daher an einem Maximum von 2 g Kaliumsulfat festzuhalten. Wer

aber Naturwein gekauft oder bestellt hat, ist befugt, denselben zurückzuweisen, wenn er mehr als 0.6 g Kaliumsulfat im Liter enthält. Marty (*Mon. scient.* 1878, 1059) hat als Maximum von 38 Analysen von Naturweinen 0.583 g K_2SO_4 gefunden. Schotten.

Chemische Analyse des Oberbrunnens zu Salzbrunn in Schlesien von R. Fresenius (*Journ. pr. Chem.* N. F. 25, 310).

---

313. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Emil Meyer in Berlin. **Verfahren zur Darstellung von Kaliumsulfat aus Schoenit.** (D. P. 18924 vom 22. December 1881.) Wenn eine heiss gesättigte Lösung von Schoenit mit einem Ueberschuss von Schoenitsalz kurze Zeit gekocht wird, so scheidet sich Kaliumsulfat aus und Magnesiumsulfat geht in Lösung. Man kann diese Trennung systematisch ausführen, z. B. in Shanks'schen Kästen die durch Dampf erhitzt werden. Im ersten kommt heissgesättigte Kaliumsulfatlösung mit dem Schoenit in Berührung, aus dem letzten fliesst Magnesiumsulfatlösung ab. Durch Waschen mit geringen Mengen Wasser erhält man reines Kaliumsulfat. Die an Magnesiumsulfat angereicherte Lösung wird eingedampft bis zum Volumgewicht 1.33. Beim Erkalten scheiden sich Schoenitkrystalle aus. Man erhält noch einmal eine Krystallisation von Schoenit, und dann scheidet sich Bittersalz aus.

Theodor Korndorff in Leopoldshall. **Gewinnung von Chlorkalium unter Verwendung von Chlorcalcium bezw. $CaCl_2$-haltigen Laugen beim Auflösen der Carnallit-Rohsalze anstatt des reinen Wassers oder der kalihaltigen Chlormagnesiumlaugen.** (D. P. 18845 vom 26. November 1881.) Bei Anwendung von Chlorcalciumlauge zur Auflösung der Rohsalze wird vermieden, dass Magnesiumsulfat in Lösung geht. Man erhält dann bei der ersten Krystallisation ein reineres Chlorkalium.

Adolf Wünsche in Hamburg. **Verfahren zur Darstellung von Magnesia oder Magnesiumcarbonat aus Ammonium-Magnesiumcarbonat.** (D. P. 18722 vom 29. Juli 1881.) Die Lösung eines Magnesiumsalzes, z. B. die Endlauge der Kalisalzfabriken ($MgCl_2$) wird mit Salmiak und Ammoniak versetzt, und dann wird Kohlensäure eingeleitet. Das Ammoniummagnesiumcarbonat scheidet sich in verhältnissmässig grossen Krystallen ab und nicht fein vertheilt wie bei der Fällung mit Ammoncarbonatlösung. Der Niederschlag wird abfiltrirt, durch Decken gereinigt und mit Magnesia vermischt.

$$Mg(NH_4)_2(CO_3)_2 + MgO = 2MgCO_3 + 2NH_3 + H_2O.$$

Die Ammoniakentwickelung beginnt schon in der Kälte. Wollte man das Doppelsalz nur durch Wärme zersetzen, so würde man Ammoncarbonat erhalten, das zur Fällung des Magnesiumsalzes dann nicht so geeignet ist wie das obige Verfahren. Das Ammoniak und die durch Glühen des Magnesiumcarbonats erhaltene Kohlensäure werde einzeln zur Zersetzung einer neuen Portion Magnesiumsalz verwendet.

Société anonyme des Produits Chimiques du Sud-Ouest in Paris. Verfahren zur Verhinderung der Schaumbildung sowie des Spritzens bei der Behandlung von fixen Ammoniaksalzen mittelst Kalk. (D. P. 18773 vom 27. October 1881.) In der Ammoniaksodafabrikation tritt bei der Zersetzung der Endlauge mit Kalk, um das Ammoniak aus den nicht flüchtigen Ammoniaksalzen in Freiheit zu setzen, Schaumbildung ein, dessen Ursache die Anwesenheit geringer Mengen Calciumcarbonats sein soll. Letztere bilden sich durch Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak, das bei der vorausgegangenen Destillation nicht ganz vollständig entfernt werden kann. Wird nun, nachdem Ammoniak und Ammoncarbonat nicht mehr überdestilliren, ein wenig Salzsäure zugesetzt, so tritt bei der Zersetzung mit Kalk kein Schäumen und Spritzen mehr ein.

W. Malcolm in Lastwade. Ofen und Apparat zum Eindampfen und Calciniren von Sodalaugen. (Engl. P. 4794 vom 2. November 1881.) Das Patent bezieht sich auf mechanische Vorrichtungen, um die auf der verdampfenden Lauge sich bildenden Krusten zu zerkleinern, sowie auf Kratz- und Rührvorrichtungen.

G. Alexander Dick in London. Verfahren zur Darstellung von Phosphor und Eisen enthaltenden Kupfer-Zinn- und Kupfer-Zink-Legirungen mit oder ohne Zusatz von Blei. (D. P. 18603 vom 9. December 1881.) Das Eisen wird den Legirungen nur in Form von Phosphoreisen (mit 5—10 pCt. Phosphor) oder in Verbindung des Phosphoreisens mit einer Kupfer-Zinn- oder Kupfer-Zink-Legirung zugesetzt. In letzterem Falle schmilzt man 1 Theil Eisen mit 1—2 Theilen Phosphor-Kupfer oder -Zinn, oder eisenhaltiges Zink (mit 3—20 pCt. Eisen) mit Phosphor-Kupfer oder -Zinn zusammen und setzt diese Legirung zu 2 Theilen Kupfer, welches mehr oder weniger Zink enthält. Niemals soll der Eisengehalt der fertigen Legirung 10 pCt., der Phosphorgehalt 3 pCt. übersteigen. Soll der Phosphor in dem Metallbad gelöste Oxyde reduciren, so muss die Zusatzlegirung einen entsprechend höheren Phosphorgehalt besitzen. Für Lagermetall wird ein Zusatz von 2—10 pCt. Blei zu den obigen Legirungen für zweckmässig gehalten.

Adolf Liebmann in Bonn. Verfahren zur Einführung des Benzylrestes in den Kern der Phenole und Naphtole. (D. P. 18977 vom 30. September 1881.) Man lässt auf die Phenole Benzylchlorid bei Gegenwart kleiner Mengen von Chlorzink einwirken.

Joh. Rud. Geigy in Basel. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Amidoazokörpern auf Phenole oder Chinone für sich oder bei Gegenwart wasserentziehender Mittel. (D. P. 18360 vom 19. März 1881.) Die genannten Reaktionen gehen am besten zwischen 1 Molekül des Amidoazokörpers und 4 Molekülen des Phenols oder Chinons bei einer Temperatur von 130 bis 200° vor sich. Die Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und der meist schwer lösliche Farbstoff abfiltrirt, mit alkalischem Wasser ausgewaschen und als spritlöslicher Farbstoff verwendet oder in die Sulfosäure umgewandelt. Bei Anwendung von Amidoazokörpern mit mehr als einer Amidogruppe erhält man indess wasserlösliche, bei Anwendung von Nitroderivaten der Amidoazokörper oder von mehrwerthigen Phenolen alkalilösliche Körper. Diese gewinnt man durch Aussalzen.

Amidoazobenzol liefert mit Phenol einen blauen, mit Naphtol einen grauen, roth fluorescirenden, mit Paranitrophenol einen violetten, mit Salicylsäure einen perlgrauen Farbstoff u. s. w.

W. Conrad in Elberfeld. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus Sulfosäuren, welche durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitrosoderivate der tertiären aromatischen Monamine gebildet werden. (D. P. 18733 vom 30. Januar 1881, Zusatz zu D. P. 14014/1880.) Bei dem im 11. Heft Jahrg. 1881 mitgetheilten Verfahren wird die Reihenfolge der Processe dahin abgeändert, dass das Ammoniumsalz der Sulfosäure direkt mit Schwefelnatrium versetzt (anstatt jenes erst mit Salzsäure zu zersetzen) und dann mit Salzsäure angesäuert wird.

Edward Hagen in Ealing, London. Apparat zur Darstellung von Ozon. (D. P. 18723 vom 30. August 1881.) Sauerstoff in stark verdünntem Zustande wird der elektrischen Entladung ausgesetzt. In einem mit angesäuertem Wasser gefüllten Behälter hängen zwei kleinere Gefässe, die wiederum je ein noch engeres Gefäss aufnehmen, so dass zwischen diesen und jenen ein ringförmiger Raum gebildet wird. In dem innersten Gefäss befindet sich angesäuertes Wasser, in welches, ebenso wie in den Inhalt des Hauptbehälters, die Elektrode einer Elektricitätsquelle taucht. Nachdem der ringförmige Raum luftleer gemacht worden ist, lässt man Sauerstoff eintreten, der nun durch den elektrischen Strom 5 bis 10 mal so stark ozonisirt wird als es bisher möglich war.

Julius Hofmeyer in Prag. Verfahren zur Darstellung von Präparaten, welche das Albumin für Zwecke der Fixirung von Farbstoffen auf der Faser ersetzen. (D. P. 18231 vom 2. Dezember 1880.) Pflanzliche oder thierische Eiweissstoffe jeder Art werden durch Einwirkung verdünnter Säuren in Peptone, oder

durch Kochen mit verdünnten Alkalilösungen in lösliche Proteinate umgewandelt. Die Lösungen erhalten Zusätze von etwa 5 pCt. (in Bezug auf das trockene Eiweiss) eines Calcium- oder Magnesiumsalzes nebst etwas Kochsalz oder Kaliumsulfat. Diese Mischungen können nur in flüssigem Zustande Verwendung finden. Mit Zusätzen anderer Art gemischt können aber die Eiweisslösungen bei 35 bis 40° zur Trockne verdampft werden, wobei sie einen wasserlöslichen Rückstand hinterlassen, dessen Eiweiss aber bei 100°, beim Dämpfen, gerinnt. Derartige Zusätze bestehen aus Salzen, die bei Gegenwart schwach alkalischer Stoffe, wie es das Proteinalkali ist, in höherer Temperatur sich so zersetzen, dass Säure frei wird oder die Basicität der vorhandenen Säure sich erhöht. Diese neutralisirt dann das Alkali der Proteïnverbindung und bewirkt das Gerinnen des Eiweisses. Als solche Körper bieten sich dar: organische Sulfosäuren, die sauren Aether der Schwefelsäure, Bernsteinsäure, Phosphorsäure, die Salze der Meta- und Pyrophosphorsäure, die sauren Borate u. a. Besonders wird die Anwendung von ½ bis 2 pCt. glycerinschwefelsaurem Kalium oder Calcium empfohlen, nebst Zusatz von 6 bis 7 pCt. Kochsalz. Auch Thonerde-, Zink- und Barytsalze können angewendet werden.

S. H. Johnson in Stratford. Fabrikation von Filtrirpapier. (Engl. P. 4804 vom 3. November 1881.) Dem Papierbrei wird Kohlepulver zugesetzt.

Emil Pollak in Wien. Darstellung von wasserdichtem Kunstleder aus Lederabfällen. (D. P. 18662 vom 15. November 1881.) Ungefettete Lederabfälle werden mit dünnem Stärkekleister, etwas Gummi arabicum und etwa 1 pCt. Alaun gemischt und zu Platten gepresst. Diese werden mit einer Lösung von Natronseife behandelt und wiederum gepresst. Das Leder wird dadurch mit fettsaurer Thonerde imprägnirt. Gefettete Lederabfälle werden erst mit Wasserglas oder Aetzkali behandelt. Die entstandene Seife wird dann durch Imprägnirung mit Alaun oder Zinksulfat unlöslich gemacht.

Nächste Sitzung: Montag, 10. Juli 1882 im Saale der Bauakademie am Schinkelplatz.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

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